

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-250587

(43)Date of publication of application : 09.09.2004

---

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

B41J 2/01

B41M 5/00

---

(21)Application number : 2003-042665

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 20.02.2003

(72)Inventor : YATAKE MASAHIRO

---

(54) AQUEOUS INK

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an aqueous ink that is of less blotting and of high coloring on plain paper, is of good coloring and has fixing property on specific paper, and is also superior in discharging stability for use in ink-jet recording.

**SOLUTION:** This aqueous ink comprises 2 or more dispersions in which a color material can be dispersed in water by the use of a polymer, wherein the 2 or more dispersions have at least a first dispersion and a second dispersion, and the color material and/or the polymer of the first dispersion differs from these of the second dispersion in their sort.

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]

the water color ink which comes to contain two or more sorts of dispersing elements which enabled distribution of color material at water using the polymer — it is — this — the water color ink to which two or more sorts of dispersing elements have the first dispersing element and the second dispersing element at least, and the color material of this first dispersing element, a polymer and the color material of this second dispersing element, and/or a polymer are characterized by being that from which a class differs.

[Claim 2]

Said first dispersing element is water color ink according to claim 1 whose color material in a dispersing element is 90% or less more than 70 % of the weight (what is only indicated to be % below shows weight %).

[Claim 3]

For said second dispersing element, the color material in a dispersing element is 40% or more water color ink it is [ water color ink ] less than 70% according to claim 2.

[Claim 4]

the water color ink which comes to contain two or more sorts of dispersing elements which enabled distribution of color material at water using the polymer — it is — this — the water color ink characterized by two or more sorts of dispersing elements being those in which it has the first dispersing element and the second dispersing element at least, and the percentage of the color material of this first dispersing element and a polymer differs from the percentage of the color material of this second dispersing element, and a polymer.

[Claim 5]

Water color ink given in any of claims 1–4 whose colors of the color material of said first dispersing element and the color material of said second dispersing element are the same network colors they are.

[Claim 6]

Water color ink given in any of claims 1–5 characterized by the absolute value of the F–potential in the mixed state of two or more sorts of said dispersing elements being 30 millivolts or more they are.

[Claim 7]

Water color ink given in any of claims 1–6 characterized by coming further to contain the macromolecule particle whose particle size is 50–500nm, and whose addition is 0.1 – 20% they are.

[Claim 8]

Water color ink according to claim 6 or 7 whose difference of the value of the F–potential of two or more sorts of said dispersing elements and the value of the F–potential of said giant–molecule particle is  $\leq 10$  millivolts or less.

[Claim 9]

Water color ink given in any of claims 1–8 characterized by color material being an organic pigment or an inorganic pigment they are.

[Claim 10]

Water color ink given in any of claims 1–9 with the same ion polarity of two or more sorts of said dispersing elements they are.

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

#### [Field of the Invention]

This invention relates to the water color ink which a high quality of printed character is obtained to a regular paper, recycled paper, and coat paper, and is excellent in preservation stability and scuff resistance.

[0002]

#### [Description of the Prior Art]

It distributed using the distributed polymer which has the approach (patent reference 1 reference) using a surfactant as a means to make water distribute a pigment as conventional water color ink or a non-dense water space, and a hydrophilic part. (Patent reference 2 reference) As an approach of covering the front face of a coloring matter with a macromolecule again The approach using the microcapsule which connoted color ink as ink for ink jet printers (patent reference 3 reference), The approach using the coloring matter which the solvent insoluble in water was made to dissolve or distribute coloring matter, and emulsified this underwater with the surfactant and which microencapsulated (patent reference 4 reference), How to use it for recording ink by using as a microcapsule water and the endocyst object which dissolves or distributed the sublimability disperse dye in the water-soluble solvent list at at least one sort of polyester (patent reference 5 reference), The approach by the ink constituent (patent reference 6 reference), phase inversion emulsification reaction, and the \*\*\*\* method which consist of a colored emulsion-polymerization particle and an aquosity ingredient is examined (patent reference 7 reference).

Moreover, in order to acquire fixable, to add the macromolecule particle which has the glass transition temperature below a room temperature etc. is tried.

[0003]

[Patent reference 1]

JP,01-301760,A

[Patent reference 2]

JP,5-064724,B

[Patent reference 3]

JP,62-95366,A

[Patent reference 4]

JP,1-170672,A

[Patent reference 5]

JP,5-39447,A

[Patent reference 6]

JP,6-313141,A

[Patent reference 7]

JP,10-140065,A

[0004]

#### [Problem(s) to be Solved by the Invention]

However, adsorption and desorption become easy to happen and conventional water color ink has the technical problem that preservation stability is inferior, when it is unstable and the matter which has a hydrophilic part and non-dense water spaces, such as a surfactant and glycol ether, exists. Since usual water color ink reduces the blot to paper, the matter which has a hydrophilic part and non-dense water spaces, such as a surfactant and glycol ether, is required. The permeability over paper became inadequate in the ink which does not use these matter, in order to perform uniform printing, the paper type was restricted, and the technical problem that it became easy to cause the fall of a printing image occurred.

[0005]

Furthermore, when the additive ((\*\*)) an acetylene glycol, acetylene alcohol, a silicon system surface active agent, JI (Tori) ethylene glycol monobutyl ether, propylene glycol monobutyl ether or 1, and 2-alkylene glycol or such mixture) for raising a quality of printed character was used for the conventional dispersing element, long-term preservation stability was not acquired, but since the remelting nature of ink was bad, it had the technical problem that ink dried and it became easy to get it blocked with the nozzle of an ink jet head.

[0006]

Moreover, the survival of a dispersant remained into the ink system and the pigment distributed with such a dispersant had the technical problem that a dispersant will not fully contribute to distribution, but will be desorbed from a pigment, and will become what has high viscosity. If viscosity becomes high, the addition of color material, such as a pigment, will especially be restricted and sufficient quality of printed character will not be obtained in a regular paper.

[0007]

Moreover, conventional water color ink of scuff resistance was inadequate, chiefly, on the form, it was easy to separate and sufficient color enhancement was not obtained, either. Then, it is in the place in which regurgitation stability is further excellent if it is water color ink which there are usually few blots in the paper, and the place which this invention solves such a technical problem and is made into the purpose is high coloring, and has fixable in addition to coloring chiefly sufficient on a form and is in ink jet record.

[0008]

[Means for Solving the Problem]

the water color ink to which the water color ink of this invention comes to contain two or more sorts of dispersing elements which enabled distribution of color material in water using the polymer — it is — this — two or more sorts of dispersing elements have the first dispersing element and the second dispersing element at least, and it is characterized by the color material of this first dispersing element, a polymer and the color material of this second dispersing element, and/or a polymer being those from which a class differs.

[0009]

[Embodiment of the Invention]

It is based on the result wholeheartedly examined in view of properties, such as excelling in the regurgitation stability of the ink from an ink jet head further if creation of the water color ink which the dispersing element which the water color ink of this invention contains is excellent in stability, and there are usually few blots in the paper, is high coloring, and has fixable in addition to coloring chiefly sufficient on a form is enabled and it is in ink jet record, being demanded.

[0010]

the water color ink to which the water color ink of this invention comes to contain two or more sorts of dispersing elements which enabled distribution of color material in water using the polymer — it is — this — two or more sorts of dispersing elements have the first dispersing element and the second dispersing element at least, and it is characterized by the color material of this first dispersing element, a polymer and the color material of this second dispersing element, and/or a polymer being those from which a class differs.

[0011]

It raises fixable by the polymer which distributes color material. About the class of color material and polymer, if there is much color material, fixable will fall, and if there are many polymers, sufficient color enhancement will not be obtained. Then, in order to reconcile fixable and color enhancement, two or more dispersing elements from which

the class of color material and polymer differs so that it may become the optimal for every color of the color material to be used are used. Another side uses the class and ratio in consideration of color enhancement for one distributed polymer using the class and ratio in consideration of fixable. In consideration of fixable or color enhancement, as for the functional group of the polymer to be used, an acryloyl radical, a methacryloyl radical, an ethyleneoxy radical, a propyleneoxy radical, hydroxyl, the amino group, an amide group, a furan radical, a thiophene radical, a pyrrolidone radical, an imidazole group, an imidazolidinone radical, a lactone radical, a lactam radical, a carbonate radical, an epoxy group, a urethane group, a urea radical, an aloha shirt NETO radical, a biuret radical, an isocyanurate radical, etc. are mentioned.

[0012]

Moreover, in order to raise fixable further, it is also good to use a macromolecule particle. In that case, as for the minimum film forming temperature (MFT) of a macromolecule particle, fixable [ be / below a room temperature / it ] improves. Moreover, it is also good for a glass transformation point to see beyond a room temperature using a film formation assistant, and to reduce the upper film formation temperature. Furthermore, it also becomes fixable improvement as the manufacture approach of a macromolecule particle to introduce the microfacies isolation construction into which the hard segment and the soft segment were divided by the polymerization using long-chain macromere.

[0013]

As for at least one kind of the above-mentioned dispersing element, it is desirable that color material is 90% or less 70% or more. Color material secures color enhancement sufficient at 90% or less 70% or more.

[0014]

Color material is 90% or less 70% or more, and, as for at least one kind of the above-mentioned dispersing element, it is desirable that other one or more kinds of color material is less than 70% 40% or more. Color material is 90% or less 70% or more, and one kind secures fixable [ other one or more kinds of / with a color material as sufficient as color enhancement sufficient because it is less than 70% 40% or more ].

[0015]

It is desirable that the color of the color material used for two or more above-mentioned dispersing elements from which the class of color material and polymer differs is the same network color. In order to raise color enhancement more, it is desirable that the color of color material is the same network color. In this case, there is little color material for obtaining color enhancement about the relative amount of a polymer, and in order to acquire fixable conversely, the combination which makes [ many ] the relative amount of a polymer is good [ color material ].

[0016]

It is desirable that the absolute value of the F-potential in the mixed state of two or more of said dispersing elements from which the class of color material and polymer differs is 30 millivolts or more. It becomes possible to stabilize and exist in ink by making F-potential into the above-mentioned range. The above-mentioned F-potential is 40 millivolts or more preferably.

[0017]

It is desirable that the absolute value of the F-potential of two or more of said dispersing elements from which the class of color material and polymer differs is 30 millivolts or more independently, respectively, and the difference of the value of the F-potential of two or more of said dispersing elements from which the ratio of the polymer differs is  $\geq 10$  millivolts or less. It becomes possible to stabilize and exist in ink by making F-potential into the above-mentioned range. The difference of the above-mentioned F-potential is  $\geq 5$  millivolts or less preferably. Moreover, it is desirable that the polarity of the ion of two or more above-mentioned dispersing

elements with which the ratios of color material and a polymer differ is the same. Furthermore, it is desirable that pH difference in the isoelectric point is \*\*two or less. If these range is exceeded, it will lifting—come to be easy of condensation.

[0018]

It is desirable that color material is an organic pigment or an inorganic pigment. Here, in this invention, color material means the matter which has the so-called colored molecule, and means a thing including a coloring matter, color material, a pigment, and a color.

[0019]

For example, as an object for black ink, although organic pigments, such as metals, such as carbon black (C. I. pigment black 7), such as furnace black, lamp black, acetylene black, and channel black, or a copper acid ghost, a ferric acid ghost (C. I. pigment black 11), and titanium oxide, and aniline black (C. I. pigment black 1), are mentioned, the carbon black to which specific gravity cannot sediment easily underwater comparatively low as an object for ink jets is desirable. As an object for colors, furthermore, the C.I. pigment yellow 1 (fast yellow G), 3, 12 (Diarylide Yellow AAA), 13, 14, 17, 24, 34, 35, 37, 42 (Synthetic Ochre), 53, 55, 74, 81, 83 (Diarylide Yellow HR), 93, 94, 95, 97, 98, 100, 101, 104, 108, 109, 110, 117, 120, 128, 138, 153, 180, the C.I. pigment red 1, 2, 3, 5, 17, and 22 (brilliant fast scarlet), 23, 31, 38, 48:2 (Permanent Red 2B (Ba)), 48:2 (Permanent Red 2B (calcium)) 48:3 (Permanent Red 2B (Sr)), 48:4 (Permanent Red 2B (Mn)), 49:1, 52:2, 53:1, 57:1 (brilliant carmine 6B), 60:1, 63:1, 63:2, 64:1, 81 (rhodamine 6G lake), 83, 88, 101 (red oxide), 104, 105, 106, 108 (cadmium red), 112, 114, 122 (Quinacridone Magenta), 123, 146, 149, 166, 168, 170, 172, 177, 178, 179, 185, 190, 193, 209, 219, the C.I. pigment blues 1, 2, and 15 (copper phthalocyanine blue R), 15:1, 15:2, 15:3 (copper phthalocyanine blue G), 15:4, 15:6 (copper phthalocyanine blue E), 16, 17:1, 56, 60, 63, C.I. pigment Green 1, 4, 7, 8, 10, 17, and 18, and 36 grades can be used.

[0020]

Although 0.5 – 30% of the addition as these pigments is desirable when using for an ink jet also in water color ink, 1.0 – 12% is still more desirable. In the addition not more than this, it becomes impossible to secure printing concentration, structural viscosity arises in the increment in viscosity and viscosity property of ink in the addition beyond this, and it becomes the inclination for the regurgitation stability of the ink from an ink jet head to worsen.

[0021]

Moreover, the grain size of a pigment has desirable 5 micrometers or less, and its pigment which consists still more preferably of a 0.01–0.15-micrometer particle the pigment which consists of a particle 0.3 micrometers or less more preferably is desirable.

[0022]

The distributed approach can use the distributed approach by ultrasonic distribution, a bead mill, the sand mill, the roll mill, the nano mizer, or the jet mill.

[0023]

It is desirable that the polarity of the ion of two or more above-mentioned dispersing elements with which the classes of color material and polymer differ is the same. The long-term stability as ink improves because the polarity of ion is the same.

[0024]

The functional group contained in two or more above-mentioned dispersing elements from which the class of color material and polymer differs is one or more sorts chosen from hydroxyl, the amino group, an amide group, a furan radical, a thiophene radical, a pyrrolidone radical, an imidazole group, an imidazolidinone radical, a lactone radical, a lactam radical, a carbonate radical, an epoxy group, the urea radical, the aloha shirt NETO radical, the biuret radical, and the isocyanurate radical, and it is desirable that it

is 1% or more of the macromolecule particle. Fixable improves at 1% or more.

[0025]

It is desirable to come to add a surfactant to the water color ink of this invention at least.

[0026]

It is desirable that they are one or more sorts as which the surface active agent was chosen from the acetylene alcohol system surface active agent, the acetylene glycol system surface active agent, and the silicon system surface active agent. Especially a blot usually in the paper is reduced by using these surfactants, and it becomes possible to adjust the line breadth on a form to a suitable value chiefly.

[0027]

Moreover, it is desirable to come to add alkylene glycol monoalkyl ether and/or 1, and 2-alkylene glycol to the water color ink at least.

[0028]

It is desirable that the alkylene glycol monoalkyl ether is ten or less-unit alkylene glycol repeatedly, and it is alkyl ether of carbon numbers 4-10.

[0029]

It is desirable that the above-mentioned alkylene glycol monoalkyl ether is JI (Tori) ethylene glycol monobutyl ether and/or the (\*\*) propylene glycol monobutyl ether. It is desirable that the above-mentioned 1 and 2-alkylene glycol are 1 and 2-hexandiol and/or 1, and 2-pentanediol. Drying [ of printing ] improves by these addition, and even if it prints continuously, since it is lost that a front printing part is imprinted by the rear face of the following medium, if it is especially in ink jet record, high-speed printing is attained.

[0030]

Moreover, it is ink containing the matter which consists of one or more sorts chosen from JI (Tori) ethylene-glycol-monobutyl-ether, (\*\*) propylene glycol monobutyl ether and 1, and 2-alkylene glycol, and it is desirable that the addition of this matter is 30% or less 0.5% or more.

[0031]

It is desirable that the addition of one or more sorts of matter chosen from an acetylene glycol system surface active agent, an above-mentioned acetylene alcohol system surface active agent, and an above-mentioned silicon system surface active agent is 5% or less 0.1% or more.

[0032]

It is desirable that one or more sorts chosen from said acetylene glycol system surface active agent, the acetylene alcohol system surface active agent, and the silicon system surface active agent at least and one or more sorts chosen from JI (Tori) ethylene-glycol-monobutyl-ether, (\*\*) propylene glycol monobutyl ether and 1, and 2-alkylene glycol are included.

[0033]

One or more sorts of additions chosen from an acetylene glycol system surface active agent, an above-mentioned acetylene alcohol system surface active agent, and an above-mentioned silicon system surface active agent are 0.01% - 0.5%, and it is desirable that one or more sorts of additions chosen from JI (Tori) ethylene-glycol-monobutyl-ether, (\*\*) propylene glycol monobutyl ether and 1, and 2-alkylene glycol are 1% or more.

[0034]

It is desirable that they are one or more sorts chosen from the group which the polymer which distributes the above-mentioned account pigment becomes from polyacrylic ester, a styrene-acrylic-acid copolymer, polystyrene, polyester, a polyamide, polyimide, a silicon-containing polymer, and a sulfur-containing polymer.

[0035]

The particle size of the above-mentioned macromolecule particle is 50–500nm, and it is desirable that an addition is 0.1 – 20%.

[0036]

The stability of distribution of the particle size of a macromolecule particle in less than 50nm becomes is hard to be acquired, and regurgitation stability becomes is hard to be acquired. However, if an addition is 3% or less, effect is reduced and at least less than 50nm can be used. Even if it exceeds 500nm, \*\*\*\* stability is no longer acquired again. It is 70–300nm preferably. And at less than 0.1%, the effectiveness on a fixing disposition becomes [ the addition ] low. However, generating of the unevenness by condensation of the ink on a form is effective at least less than 0.1% chiefly. If it exceeds 20%, viscosity will rise and it will not be obtained in regurgitation stability. It is 1 – 10% preferably [ sake / on a fixing disposition ].

[0037]

As matter which forms the emulsion which distributed this giant-molecule particle in water everything but styrene, tetrahydrofurfuryl acrylate, and butyl methacrylate (alpha —) 2, 3 or 4-alkyl styrene, alpha, and (2, 3 or 4)-alkoxy styrene, 3, 4-dimethyl styrene, alpha-phenyl styrene, a divinylbenzene, Vinyl naphthalene, dimethylamino (meta) acrylate, dimethylaminoethyl (meta) acrylate, Dimethylaminopropyl acrylamide, N, and N-dimethylamino ethyl acrylate, Acryloyl morpholine, N, and N-dimethyl acrylamide, N-isopropyl acrylamide, N and N-diethyl acrylamide, methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, Propyl (meta) acrylate, ethylhexyl (meta) acrylate, In addition, alkyl (meta) acrylate, methoxy diethylene-glycol (meta) acrylate, The acrylate of the diethylene glycol of an ethoxy radical, a propoxy group, and a butoxy radical, or a polyethylene glycol (meta), Cyclohexyl (meta) acrylate, benzyl (meta) acrylate, Phenoxy ethyl (meta) acrylate, iso BONIRU (meta) acrylate, Hydroxyalkyl (meta) acrylate, other fluorine-containing \*\* chlorinated, Silicon-containing (meta) acrylate, acrylamide (meta), a maleic-acid amide, (Meta) the case (monochrome —) where the structure of cross linkage other than one organic functions, such as an acrylic acid, is introduced JI, Tori, a tetrapod, Pori ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, 1, 4-butanediol, 1, 5-pentanediol, 1, 6-hexandiol, Acrylate, such as 1 and 8-octanediol and 1, and 10-Deccan diol (meta), TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, a glycerol (JI) Tori (meta) acrylate, bisphenol A, or the di(meth)acrylate of the ethylene oxide addition product of F, The compound which has acrylic radicals, such as neopentyl GURIKORUJI (meta) acrylate, pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, and dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, and an methacrylic radical can be used.

[0038]

The activator and anionic surface active agent of phosphate and borate, a nonionic surface active agent, an amphoteric surface active agent, etc. can be used other than the activator which are sulfates, such as an alkyl group which has a steer RURIRU radical, a nonyl radical, an octyl radical, etc. other than sodium lauryl sulfate or lauryl potassium sulfate as an emulsifier used in order to form such a macromolecule particle, and a branching alkyl group or an alkylphenyl radical.

[0039]

Although a polymerization initiator can use the general initiator used for radical polymerizations other than potassium persulfate or ammonium persulfate, such as \*\*\*\*\* hydrogen, azobisisobutyronitril, a benzoyl peroxide, peroxidation dibutyl, a peracetic acid, cumene hydroperoxide, t-butyl hydroxy peroxide, and PARAMEN tongue hydroxy peroxide, the water solubility is more desirable in order to perform a polymerization reaction underwater.

[0040]

As a chain transfer agent for a polymerization, general chain transfer agents, such as n-dodecyl mercaptan, n octyl mercaptan, the dimethyl xantho gene disulfide that is xantho genes, diisobutyl xantho gene disulfide or a dipentene, an indene, 1, 4-



cyclohexadiene, dihydrofuran, and a xanthene, can be used besides t-dodecyl mercaptan.

[0041]

Moreover, the case of single phase is sufficient as a core and shell besides the diplophase using the macromolecule particle of the core shell mold with which structure is different. And as for the film formation temperature (MFT) of these macromolecules particle, it is desirable to design below to a room temperature or to carry out to below a room temperature using an MFT fall agent (membrane formation assistant). Moreover, it is not necessary to use an above-mentioned additive by a reaction condition etc. For example, since a micell formation agent may not need to become unnecessary and it may be necessary to also use a chain transfer agent depending on a reaction condition when using a micell formation monomer, it can choose suitably.

[0042]

Furthermore, it is desirable that the dispersing element which distributed the above-mentioned pigment with the dispersant includes the pigment with the copolymer of the dispersant and copolymeric monomer which have a polymerization nature machine at least. Here, the dispersant which has a polymerization nature machine has a hydrophobic group, a hydrophilic group, and a polymerization nature machine at least, a polymerization nature machine is an acryloyl radical, a methacryloyl radical, an allyl group, or a vinyl group, and, similarly a copolymeric radical is an acryloyl radical, a methacryloyl radical, an allyl group, or a vinyl group. Since it is more desirable from a viewpoint of the stability of blinding or the regurgitation for particle size to have gathered comparatively as ink for ink jet record, as for the coloring matter which distributed the pigment with the dispersant, it is desirable to be manufactured by the emulsion polymerization or the phase inversion emulsifying method.

[0043]

After the dispersing element which distributed the above-mentioned pigment with the dispersant distributes the pigment with the dispersant which has a polymerization nature machine, it is desirable that it is underwater phase inversion emulsification as a dispersant covers the thing or pigment by which the emulsion polymerization was underwater carried out using the monomer and polymerization initiator in which the dispersant and copolymerization are possible. Moreover, the polymer using the monomer and oligomer which have the acryloyl radical which has double association, a methacryloyl radical, a vinyl group, or an allyl group can be used. For example, styrene, butyl methacrylate, alpha, and (2, 3 or 4)-alkyl styrene, alpha, and (2, 3 or 4)-alkoxy styrene, 3, 4-dimethyl styrene, alpha-phenyl styrene, a divinylbenzene, vinyl naphthalene, dimethylamino (meta) acrylate, Dimethylaminoethyl (meta) acrylate, dimethylaminopropyl acrylamide, N and N-dimethylamino ethyl acrylate, acryloyl morpholine, N,N-dimethylacrylamide, N-isopropyl acrylamide, N and N-diethyl acrylamide, methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, Propyl (meta) acrylate, ethylhexyl (meta) acrylate, In addition, alkyl (meta) acrylate, methoxy diethylene-glycol (meta) acrylate, The acrylate of the diethylene glycol of an ethoxy radical, a propoxy group, and a butoxy radical, or a polyethylene glycol (meta), Cyclohexyl (meta) acrylate, benzyl (meta) acrylate, Phenoxy ethyl (meta) acrylate, iso BONIRU (meta) acrylate, Hydroxyalkyl (meta) acrylate, other fluorine-containing \*\* chlorinated, Silicon-containing (meta) acrylate, acrylamide (meta), a maleic-acid amide, (Meta) the case (monochrome —) where the structure of cross linkage other than one organic functions, such as an acrylic acid, is introduced JI, Tori, a tetrapod, Pori ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, Acrylate, such as 1 and 8-octanediol and 1, and 10-Deccan diol (meta), TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, a glycerol (JI) Tori (meta) acrylate, bisphenol A, or the di(meth)acrylate of the ethylene oxide addition product of F, The compound which has

acryloyl radicals, such as neopentyl GURIKORUJI (meta) acrylate, pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, and dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, and a methacryloyl radical can be used.

[0044]

Moreover, it can also create, adding these polymers so that one or more sorts chosen from the group which consists of polyacrylic ester, a styrene-acrylic-acid copolymer, polystyrene, polyester, a polyamide, polyimide, a silicon-containing polymer, and a sulfur-containing polymer may be used as a component.

[0045]

Besides potassium persulfate or ammonium persulfate, a polymerization initiator Persulfuric acid hydrogen and azobisisobutyronitril, Azobisiso valeronitrile, azobis acetoxypheyl ethane, An azobis methyl butaneamide JIHIDOROKURORAIDOTETORA hydrate, Azobis methyl butyronitrile, azobis cyclohexane carbonitrile, Dimethyl azobisisobutyrate, an azobis cyano valeric acid, a benzoyl peroxide, The general initiator used for radical polymerizations, such as peroxidation dibutyl, a peracetic acid, cumene hydroperoxide, t-butyl hydroxy peroxide, and PARAMEN tongue hydroxy peroxide, can be used.

[0046]

A chain transfer agent can also be used in the emulsion polymerization in this invention. For example, n-dodecyl mercaptan, n octyl mercaptan, the dimethyl xantho gene disulfide that is xantho genes, diisobutyl xantho gene disulfide or a dipentene, an indene, 1, 4-cyclohexadiene, dihydrofuran, a xanthene, etc. are mentioned besides t-dodecyl mercaptan.

[0047]

And it can consider as the ink for ink jet record which was excellent in stability by using the above-mentioned dispersing element. The further above-mentioned dispersing element can be used suitable also for the ink for writing implements.

[0048]

The ink for ink jet record in this invention may add various additives, such as a chelate for capturing a moisturizer, a dissolution assistant, an osmosis control agent, a viscosity controlling agent, pH regulator, a dissolution assistant, an antioxidant, antiseptics, an antifungal agent, corrosion inhibitor, and the metal ion that affects distribution for the purpose, such as reservation of the neglect stability, and stabilization regurgitation achievement from an ink discharge head.

[0049]

Hereafter, they are illustrated.

[0050]

It is desirable to add the glycols which have water solubility in order to suppress desiccation in respect of the nozzle of an ink jet. As the example, ethylene glycol, a diethylene glycol, triethylene glycol, Propylene glycol, dipropylene glycol, tripropylene glycol, A with a molecular weight of 2000 or less polyethylene glycol, 1, 3-propylene glycol, There are an isopropanal pyrene glycol, an isobutylene glycol, 1,4-butanediol, 1,3-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, a glycerol, meso erythritol, pentaerythritol, etc.

[0051]

Moreover, in order to control drying and getting ink blocked with the front face of a nozzle in this invention, many kinds of saccharides can also be used. There are monosaccharide and polysaccharide and the alginic acid and its salt, the cyclodextrin, and the celluloses else [ such as a glucose, a mannose, a fructose, a ribose, a xylose, arabinose, a lactose, a galactose, aldonic acid, guru SHITOSU, a maltose a cellobiose, a sucrose, trehalose, and a maltotriose, ] can be used. And 30% or less of the addition is good at 0.05% or more. When there is little effectiveness of recovering the blinding phenomenon of drying and getting ink blocked with less than 0.05% at the tip of a head

and it exceeds 30%, the viscosity of ink rises and suitable printing becomes impossible. More desirable additions, such as the glucose of the monosaccharide which is a general saccharide, and polysaccharide, a mannose, a fructose, a ribose, a xylose, arabinose, a lactose, a galactose, aldonic acid, guru SHITOSU, a maltose, a cellobiose, a sucrose, trehalose, and a maltotriose, are 3 – 20%. It is necessary to make an alginic acid and its salt, cyclodextrin, and celluloses into the addition of extent to which the viscosity when making it ink does not become high too much.

[0052]

In addition, have water and compatibility and the solubility of soluble low glycol ether with the water contained in ink and an ink component is raised. As what can be used in order to raise the permeability over the recorded body, for example, paper, furthermore or to prevent the blinding of a nozzle The alkyl alcohols of the carbon numbers 1–4, such as ethanol, a methanol, a butanol, propanol, and isopropanol, Ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, Ethylene glycol monobutyl ether, ethylene glycol monomethyl ether acetate, The diethylene-glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, The diethylene-glycol mono—n-propyl ether, the ethylene glycol mono—iso-propyl ether, The diethylene-glycol mono—iso-propyl ether, ethylene glycol mono—n-butyl ether, Diethylene-glycol mono—n-butyl ether, triethylene glycol mono—n-butyl ether, Ethylene glycol mono—t-butyl ether, diethylene-glycol mono—t-butyl ether, 1-methyl-1-methoxybutanol, propylene glycol monomethyl ether, The propylene glycol monoethyl ether, propylene glycol mono—t-butyl ether, The propylene glycol mono—n-propyl ether, the propylene glycol mono—iso-propyl ether, Dipropylene glycol monomethyl ether, the dipropylene glycol monoethyl ether, The dipropylene glycol mono—n-propyl ether, the dipropylene glycol mono—iso-propyl ether, Glycol ether, such as propylene glycol mono—n-butyl ether and dipropylene glycol mono—n-butyl ether A formamide, an acetamide, dimethyl sulfoxide, sorbitol, There is a sorbitan, glyceryl monoacetate, diacetyl, triacetyl, sulfolane, PARATORU en sulfonamide, and PARATORU en sulfonamide-4-ethyleneoxy addition product etc., and these can be used, choosing them suitably.

[0053]

Moreover, since the permeability to media, such as paper and special paper, is further controlled in the ink which becomes this invention, it is also possible to add other surfactants. The surfactant to add has a desirable surfactant with sufficient compatibility with the ink system shown in this example, and what has it is good. [ high permeability and stable in a surfactant, ] As the example, an amphoteric surface active agent, a nonionic surface active agent, etc. are raised. As an amphoteric surface active agent, there are lauryldimethyl betaine aminoacetate, 2-alkyl-N-carboxymethyl-N-hydroxyethyl imidazolinium betaine, a palm-oil-fatty-acid amide propyl dimethylamino acetic-acid betaine, another polio KUCHIRUPORI aminoethyl glycine and imidazoline derivative, etc. As a nonionic surface active agent, the polyoxyethylene nonylphenyl ether, Polyoxyethylene octyl phenyl ether, polyoxyethylene dodecyl phenyl ether, Polyoxyethylene alkyl aryl ether, the polyoxyethylene oleyl ether, The polyoxyethylene lauryl ether, polyoxyethylene alkyl ether, Ether systems, such as polyoxyalkylene alkyl ether (polyoxypropylene polyoxyethylene alkyl ether), Polyoxyethylene oleic acid, polyoxyethylene oleate, Polyoxyethylene distearic acid ester, sorbitan laurate, Sorbitan monostearate, sorbitan monooleate, sorbitanesesquiolate, There are fluorine-containing detergents, such as ester systems, such as polyoxyethylene monooleate and polyoxyethylene stearate, other fluorine alkyl ester, and perfluoroalkyl carboxylate, etc.

[0054]

As pH regulator, a dissolution assistant, or an anti-oxidant, moreover, diethanolamine, Amines and those conversion objects, such as triethanolamine, propanolamine, and a morpholine, Mineral, such as a potassium hydroxide, a sodium hydroxide, and a lithium

hydroxide, Ammonium hydroxide, the 4th class ammonium hydroxide (tetramethylammonium etc.), Carbonic acid salts, other phosphate, such as a carbonic acid (hydrogen) potassium, carbonic acid (hydrogen) sodium, and a carbonic acid (hydrogen) lithium, etc., Or ureas, such as a N-methyl-2-pyrrolidone, a urea, thiourea, and tetramethylurea Aloha, biurets, such as aloha shirt NETO, such as NETO and methyl aloha shirt NETO, biuret, dimethyl biuret, and tetramethyl biuret, have L-ascorbic acid, its salt, etc. Moreover, a commercial antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, etc. can be used. As the example, Tinuvin 328, 900, 1130, 384, 292, 123, 144, 622, 770, and 292 of Ciba-Geigy, Irgacor 252 and 153, Irganox 1010, 1076, and 1035, MD1024, etc. have the oxide of a lanthanide etc.

[0055]

Furthermore, as a viscosity controlling agent, there are rosin, alginic acids, polyvinyl alcohol, hydroxypropylcellulose, a carboxymethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, methyl cellulose, polyacrylate, a polyvinyl pyrrolidone, gum arabic starch, etc.

[0056]

As for antiseptics, alkyl iso thiazolone, KURORU alkyl iso thiazolone, bends iso thiazolone, BUROMO nitro alcohol, an oxazolidine system compound, a KURORU xyleneol, etc. are mentioned, and, as for a metal ion trapping agent, ethylenediamine acetate and a rusr-proofer are mentioned for dicyclohexyl ammonium nit RATE, benzotriazol, etc.

[0057]

As antiseptics, what makes octyl iso thiazolone an active principle in alkyl iso thiazolone is marketed (H for example, NS- 800 NS800 G and more than NS-800P: Nagase Brothers formation industrial incorporated company). What makes KURORU iso methyl thiazolone an active principle as KURORU alkyl iso thiazolone is marketed (for example, NS- 500 W, NS-80D, NS-CG, NS-TM, and more than NS-RS: Nagase Brothers formation industrial incorporated company). What makes bends iso thiazolone an active principle is marketed (for example, the pro cheating on the fare BDN, the pro cheating on the fare BD 20, the pro cheating on the fare GXL, the pro cheating on the fare LV, and more than pro cheating-on-the-fare TN: Zeneka (Britain), Desny Said BIT, and more than Desny Said NIPA: Nagase Brothers formation industrial incorporated company). What makes BUROMO nitro alcohol an active principle is marketed (for example, bronopol, MIAAIDO BT, and more than MIAAIDO AS: Nagase Brothers formation industrial incorporated company). What makes a KURORU xyleneol an active principle is marketed (for example, PCMX: Nagase Brothers formation industrial incorporated company). Moreover, what makes an active principle an oxazolidine system compound, and the mixture or the denaturation object of these components responds to an application (for example, NS-BP). Desny Said BIT-20N, Desny Said SPB, SANISETTO HP, microstat S520, SANISETTO SK 2, Desny Said NS-100, Desny Said BF-1, Desny Said C3H, SANISETTO 161, Desny Said CSA, Desny Said CST, Desny Said C3, Desny Said OMP The Nagase Brothers Chemicals Industries marketing is carried out ize [ Desny Said XR-6, Desny Said NM / MORUDE / N760 ], DENISATTO P4, DENISATTO P-8, and more than DENISATTO CHR:. As for effectiveness, what makes an active principle what makes an oxazolidine system compound an active principle in water color ink also in this, the thing which makes KURORU iso methyl thiazolone an active principle, and bends iso thiazolone is high. Moreover, since control of resistant bacteria can do the direction of the compound component instead of an independent component which structure seldom resembles closely and which was used two or more sorts, these antiseptics are desirable.

[0058]

although there are an ethylenediamine 2 acetic-acid free acid, an ethylenediaminetetraacetic acid free acid, a disodium salt, 3 sodium salt, and 4 sodium salt as ethylenediamine acetate — a disodium salt and 3 sodium salt — and it is

desirable 4 sodium salt. In water color ink, lithium salt, potassium salt, ammonium salt, a triethanolamine salt, etc. are [ other than an ethylenediamine 2 acetic-acid free acid ] effective as an ethylenediaminetetraacetic acid salt. A metal ion exists in the ink path in the cartridge and head of ink, and this ethylenediamine acetate is effective in making it for the dispersing element and macromolecule particle of molecule chromogen to condense, and not deteriorate by it.

[0059]

As a rust-proofer, dicyclohexyl ammonium nit RATE and benzotriazole are effective. It is a rust-proofer when this rust-proofer head ingredient is formed with the metal, and it is effective when a plating side etc. tends to rust, since a jump of ink will worsen if especially the front face of a nozzle rusts.

[0060]

[Example]

Next, although a concrete example is given and this invention is further explained to a detail, this invention is not limited to this example at all.

[0061]

In the example and the example of a comparison, in the pigment 1, the phthalocyanine pigment and the pigment 3 used the dimethyl quinacridone pigment, and, as for the carbon black pigment and the pigment 2, the pigment 4 used the diketo pyrrolo pyrrole pigment. However, it is not limited to these but organic [ many ] and an inorganic pigment can be used. Moreover, the mean particle diameter of each pigment is shown per nm (nano meter) in <>.

[0062]

(Manufacture of dispersing elements 1-4)

First, a dispersing element 1 uses MONAKU 880 (Cabot make) which is carbon black. After carrying out the nitrogen purge of the reaction container which offered an agitator, a thermometer, reflux tubing, and a dropping funnel, The styrene 20 section, the 2-ethylhexyl methacrylate 5 section, the butyl methacrylate 15 section, The lauryl methacrylate 10 section, the urethane acrylate oligomer (CN-972 Nippon Kayaku Co., Ltd. make) 5 section, Put in the acrylic-acid 2 section and the t-dodecyl mercaptan 0.3 section, and it heats at 70 degrees C. The styrene 150 section prepared independently, the acrylic-acid 15 section, the butyl methacrylate 50 section, The polymerization reaction of the distributed polymer is carried out putting the t-dodecyl mercaptan 1 section, the methyl-ethyl-ketone 20 section, and the azobisisobutyronitril 3 section into a dropping funnel, and being dropped at a reaction container over 4 hours. Next, a methyl ethyl ketone is added in a reaction container, and the distributed polymer solution of concentration is created 40%.

[0063]

The distributed polymer solution 40 above-mentioned section, the MONAKU 880 (Cabot Corp. make) 30 section which is carbon black, the sodium-hydroxide water-solution 100 section of 0.1 mols / L, and the methyl-ethyl-ketone 30 section are mixed, and it stirs with a homogenizer for 30 minutes. Then, the 300 sections add and ion exchange water is stirred for further 1 hour. And the whole quantity of a methyl ethyl ketone and some water are distilled off using a rotary evaporator, and after neutralizing by the sodium hydroxide of 0.1 mols / L and adjusting to pH9, it filters with a 0.3-micrometer membrane filter, and considers as the being [ solid content (a distributed polymer and carbon black) is 20%, and / the weight ratio of a distributed polymer and carbon black / 20:80 ] dispersing element 1.

[0064]

Dispersing elements 2-4 are obtained by the same technique as the above. It adjusts so that the weight ratio of a distributed polymer and a pigment may be set to 20:80. A dispersing element 2 uses the pigment blue 15:3 (copper-phthalocyanine pigment: Clariant make). A dispersing element 3 uses the pigment red 122 (dimethyl

quinacridone pigment: Clariant make). A dispersing element 4 uses the pigment yellow 180 (diketo pyrrolo pyrrole: Clariant make).

[0065]

(Manufacture of dispersing elements 5–8)

Although dispersing elements 5–8 are created like dispersing elements 1–4, it adjusts so that the weight ratio of a distributed polymer and a pigment may be set to 40:60. MA100 (Mitsubishi Chemical make) and the dispersing element 6 whose dispersing element 5 is carbon black use the pigment blue 15:4 (copper-phthalocyanine pigment: Clariant make). A dispersing element 7 uses the pigment violet 19 (quinacridone pigment: Clariant make). A dispersing element 8 uses the pigment yellow 74 (diketo pyrrolo pyrrole: Clariant make).

[0066]

(Manufacture of a macromolecule particle)

A reaction container is equipped with dropping equipment, a thermometer, a water cooling type reflux capacitor, and an agitator, and the 0.2 sections are added for the \*\*\*\*\* potash of a polymerization initiator at 70 degrees C of nitrogen-gas-atmosphere mind, putting in and stirring the ion-exchange-water 100 section. The monomer solution which put the 0.05 sections, the glycidoxo acrylate 4 section, the styrene 5 section, the tetrahydrofurfuryl acrylate 6 section, the urethane acrylate oligomer (CN-972 Nippon Kayaku Co., Ltd. make) 15 section, the butyl methacrylate 5 section, and t-dodecyl mercaptan 0.02 into the ion-exchange-water 7 section for sodium lauryl sulfate is dropped at 70 degrees C, is made to react, and the primary matter is created. To the primary matter, the \*\*\*\*\* ammonium 10% solution 2 section is added and stirred. Furthermore, the ion-exchange-water 30 section, the lauryl potassium sulfate 0.2 section, the styrene 30 section, The butyl methacrylate 25 section, the butyl acrylate 6 section, the acrylic-acid 2 section, After adding and carrying out a polymerization reaction, stirring the reaction mixture which consists of the 1 and 6-hexanedioldimethacrylate 1 section and the t-dodecyl mercaptan 0.5 section at 70 degrees C, 30% water solution of giant-molecule particles which neutralized by the sodium hydroxide, set to pH 8–8.5, and was filtered with the 0.3-micrometer filter was created, and it considered as Emulsion A.

[0067]

(Example of preparation of ink jet ink)

The example of the suitable presentation for the ink for ink jet record as an example of water color ink is shown below. The addition of a dispersing element is shown as what converted the amount (solid-content concentration: total quantity of a pigment and a distributed polymer) by weight. <> shows the particle size of a pigment per nm. In addition, in order to reduce [ the top side 240 (product made from permanent wave KEMUAJIA) ] the effect of the metal ion in an ink system for benzotriazol 0.02% 0.05% in the inside indicated to be water of the residue in this example for the corrosion prevention of an ink jet head member for the corrosion prevention of ink, what added EDTA and 2Na salt to ion exchange water 0.04%, respectively was used. Each ink presentation is shown in Table 1.

[0068]

[Table 1]

## インク組成

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8
分散体1	4.5	—	—	—	4.0	—	—	—
分散体2	—	2.0	—	—	—	5.0	—	—
分散体3	—	—	4.5	—	—	—	6.0	—
分散体4	—	—	—	5.0	—	—	—	5.5
分散体5	4.5	—	—	—	4.0	—	—	—
分散体6	—	2.0	—	—	—	5.0	—	—
分散体7	—	—	5.0	—	—	—	6.0	—
分散体8	—	—	—	5.0	—	—	—	5.0
エマルジョンA	15.0	10.0	10.0	10.0	15.0	10.0	10.0	10.0
DEGmBE	—	10.0	—	—	10.0	—	8.0	10.0
TEGmBE	5.0	—	—	3.0	—	6.0	—	—
PGmBE	—	—	—	—	—	—	—	2.0
DPGmBE	—	—	—	—	2.0	—	—	—
1,2-ヘキサンジオール	—	—	4.0	—	—	—	—	—
1,2-ペンタンジオール	—	—	—	5.0	—	—	—	—
グリセリン	15.0	15.0	14.0	13.0	14.0	15.0	15.0	9.0
トリエチレングリコール	—	—	7.0	—	2.0	—	—	5.0
テトラエチレングリコール	—	—	1.5	9.0	—	—	—	—
ジプロピレングリコール	—	5.0	—	—	—	—	—	—
トリメチロールプロパン	—	—	—	2.0	—	1.0	2.0	—
2-ピロリドン	5.0	—	2.0	2.0	—	2.0	—	—
オルフィンE1010	1.0	1.2	—	—	—	1.0	1.0	—
オルフィンSTG	—	—	0.5	—	—	—	—	1.0
サーフィノール61	—	—	—	0.5	—	—	0.5	—
トリエタノールアミン	0.8	0.9	1.0	0.7	0.9	0.9	—	0.9
イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量

[0069]

Inside of Table 1

TEGmBE: Triethylene glycol monobutyl ether

ORUFIN E1010 (acetylene glycol system surfactant: Nissin Chemical Industry Co., Ltd. make)

DEGmBE: Diethylene-glycol monobutyl ether

ORUFIN STG (acetylene glycol system surfactant: Nissin Chemical Industry Co., Ltd. make)

SAFI Norian 61 (acetylene-alcohol system surfactant: product made from the Ayr products (U.S.))

DPGmBE: Dipropylene glycol monobutyl ether

PGmBE: Propylene glycol monobutyl ether

It is each \*\*\*\*.

[0070]

(OD value and fixable evaluation at the time of using one kind of dispersing element)

Next, OD value at the time of using one kind of dispersing element for Table 2 in examples 1–8 and examples 1–8 and a fixable comparison result (examples 1–16 of a comparison) are shown. Fixable evaluation is based on the approach of observing the peeling condition of the ink when moving a printing side and its rear face at the rate of 1 m/s by superposition by the 300g load using a form (PM photograph form) chiefly with a regular paper (Xerox4024 paper). The result immediately after printing and of 1 minute, 5 minutes, 10 minutes, and 1 hour after is shown. Out of [ A ] Table 3, a thing without peeling, the thing in which B has peeling slightly, the thing from which C has peeling and it moves to a rear face, and D have peeling considerably, and move to a rear face. Measurement of OD is GRETAG. MACBETH It carried out using SPECTROSCAN (product made from GRERAG).

[0071]

[Table 2]



[0071]  
[Table 2]

耐擦性とODの測定結果

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8
OD	1.3	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
耐擦性	A	A	A	A	A	A	A	A
比較例	1	2	3	4	5	6	7	8
分散体1	9.0	—	—	—	8.0	—	—	—
分散体2	—	4.0	—	—	—	10.0	—	—
分散体3	—	—	9.5	—	—	—	12.0	—
分散体4	—	—	—	10.0	—	—	—	10.5
分散体5	—	—	—	—	—	—	—	—
分散体6	—	—	—	—	—	—	—	—
分散体7	—	—	—	—	—	—	—	—
分散体8	—	—	—	—	—	—	—	—
OD	1.3	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
耐擦性	D	C	C	C	D	C	D	C
比較例	9	10	11	12	13	14	15	16
分散体1	—	—	—	—	—	—	—	—
分散体2	—	—	—	—	—	—	—	—
分散体3	—	—	—	—	—	—	—	—
分散体4	—	—	—	—	—	—	—	—
分散体5	9.0	—	—	—	8.0	—	—	—
分散体6	—	4.0	—	—	—	10.0	—	—
分散体7	—	—	9.5	—	—	—	12.0	—
分散体8	—	—	—	10.0	—	—	—	10.0
OD	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
耐擦性	D	C	C	C	D	C	D	C

[0072]

In the dispersing element which enabled distribution of color material at water using the polymer like this invention, it is mixing of two or more dispersing elements from which the class of color material and polymer differs, and it turns out that it can be compatible now in fixable and high OD by changing the ratio of color material and a polymer so that clearly from the result of Table 2.

[0073]

(The amount of color material, OD value, and fixable evaluation)

Next, OD at the time of changing the weight ratio of color material and a polymer by the presentation of an example 1 and a fixable evaluation result are shown. OD value and fixable evaluation are based on the same approach as the case where it is shown in Table 2.

[0074]

[Table 3]

実施例1の組成で色剤とポリマーの重量比を変化させた場合のODと定着性

		実施例						比較例			
		9	10	11	12	13	14	17	18	19	20
分散体 1	顔料	70	90	65	50	80	90	100	80	100	80
	ポリマー	30	10	35	50	20	10	0	20	0	20
分散体 5	顔料	40	30	65	50	65	65	50	80	100	100
	ポリマー	60	70	35	50	35	35	50	20	0	0
OD		1.30	1.33	1.22	1.28	1.20	1.31	1.32	1.32	1.33	1.30
耐擦性		A	B	A	A	A	A	C	C	D	D

[0075]

As the result of Table 3 shows, it turns out that color material makes at least one kind 90% or less 70% or more, the color material of at least one kind of said dispersing element is 90% or less 70% or more, and other one or more kinds of color material can be compatible now in scuff resistance and high OD because it is [ 40% or more ] less than 70%.

[0076]

(F-potential and preservation stability)

Next, the evaluation result of the preservation stability at the time of changing the F-potential of a dispersing element by the presentation of examples 1-4, respectively is shown. Preservation stability put ink into the glass sample bottle, and after sealing, it was left in 60 degrees C / one week, respectively, and it investigated it about the generating foreign matter and viscosity variation of ink in neglect order. Measurement of F-potential was performed by measuring pH dependency from pH4 to 11 using zero-energy thermonucleus apparatus sizer 3000HS (made in Malvern (Britain)), and was made into the value in the stable zone. The value which \*\*ed) the amount of foreign matters after 60 degrees C / one-week neglect in the early amount of foreign matters shows a foreign matter. The value which \*\*ed) viscosity after 60 degrees C / one-week neglect with early viscosity shows viscosity.

[0077]

[Table 4]

と 電位と保存安定性(と 電位の単位は-mV)

実施例15	分散体1	分散体5	高分子微粒子	異物変化量	粘度変化量
(実施例1の組成)	45	45	45	1.0	1.0
	30	45	40	6.4	3.0
	45	45	25	5.2	2.3
実施例16	分散体2	分散体6	高分子微粒子	異物変化量	粘度変化量
(実施例2の組成)	46	43	45	1.0	1.0
	25	43	40	7.2	3.1
	46	43	25	3.3	1.1
実施例17	分散体3	分散体7	高分子微粒子	異物変化量	粘度変化量
(実施例3の組成)	50	47	45	1.1	1.0
	30	47	40	7.0	2.1
	50	47	25	6.4	1.5
実施例18	分散体4	分散体8	高分子微粒子	異物変化量	粘度変化量
(実施例4の組成)	52	48	45	1.0	1.0
	30	48	40	3.1	6.2
	52	48	25	3.8	2.0

[0078]

It turns out that preservation stability is excellent in the absolute value of F-potential being 30 millivolts or more independently, respectively as the result of Table 4 shows, and the difference of the value of the F-potential of this dispersing element and the value of the F-potential of this giant-molecule particle being \*\*10 millivolts or less. (Fixable [ by the addition and particle size of a macromolecule particle ], glossiness, and regurgitation stability)

Next, the comparison at the time of shaking the addition and particle size of the macromolecule particle at Table 5 in the ink of a presentation of an example 1-4 is shown. Measurement of particle size was performed using zero-energy thermonucleus apparatus sizer 3000HS (made in Malvern (Britain)). In addition, fixable evaluation was performed by the same approach as Table 2, and glossy evaluation was performed by using the Horiba gross checker using PM photograph form of the paper only for the ink jets by Seiko Epson, Inc. For A and less than [ 30 or more ] 40, a value sets B and less than [ 20 or more ] 30 to C, and sets [ 40 or more ] less than 20 to D. Regurgitation stability uses ink jet printer EM-930C by Seiko Epson, Inc. The A4 version Xerox What carries out 100-page continuation printing of the alphabetic character at a rate of 2000 characters/page with the style standard size 10 next morning [ of the WORD of Microsoft Corp. / MS ] at P paper, and does not produce printing turbulence A, What

has C and 100 or more place printing turbulence in some which have B and ten or more place turbulence [ less than 100 place printing ] in a thing with less than ten-place printing turbulence is set to D.

[0079]

[Table 5]

高分子微粒子の添加量と粒径による耐擦性と光沢性

		添加量(%)	粒径(nm)	耐擦性	光沢性	吐出安定性
実 施 例	19	20. 0	50	B	B	B
	20	5. 0	50	A	A	A
	21	5. 0	70	A	A	A
	22	5. 0	200	A	B	A
	23	5. 0	300	A	B	A
	24	1. 0	80	A	A	A
	25	0. 1	80	B	B	B
比 較 例	21	0	—	D	C	A
	22	5. 0	40	C	B	B
	23	10. 0	550	C	D	D
	24	22. 0	100	A	C	C

[0080]

As the result of Table 5 shows, the particle size of a macromolecule particle is 50–500nm, and it turns out that fixable and the glossiness of a form improve chiefly because an addition is 0.1 – 20%. As mentioned above, the high ink for ink jet record of practicality can be offered for the high quality for which the blot to the recorded bodies, such as paper of a printing image, is reduced in this invention.

[0081]

In addition, various modification is possible, unless it should not think that this invention is limited to these examples but deviates from the main point of this invention.

[0082]

[Effect of the Invention] It has the effectiveness of excelling in the regurgitation stability of the ink from an ink jet head further if creation of the water color ink which the dispersing element according [ this invention ] to this invention as stated above is excellent in stability, and there are usually few blots in the paper, is high coloring, and has fixable in addition to coloring chiefly sufficient on a form is enabled and it is in ink jet record.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-250587

(P2004-250587A)

(43) 公開日 平成16年9月9日(2004. 9. 9)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

C09D 11/00

B41J 2/01

B41M 5/00

F I

C09D 11/00

B41M 5/00

B41J 3/04

E

1 O 1 Y

テーマコード (参考)

2 C 0 5 6

2 H 0 8 6

4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2003-42665 (P2003-42665)

(22) 出願日 平成15年2月20日 (2003. 2. 20)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(74) 代理人 100095728

弁理士 上柳 雅誉

(74) 代理人 100107076

弁理士 藤綱 英吉

(74) 代理人 100107261

弁理士 須澤 修

(72) 発明者 矢竹 正弘

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

Fターム(参考) 2C056 EA05 FC01

2H086 BA55 BA59 BA60

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性インク

(57) 【要約】

【課題】 普通紙上ではにじみが少なく高発色であり、専用紙上では十分な発色に加え、定着性を有する水性インクであり、インクジェット記録にあってはさらに吐出安定性が優れる。

【解決手段】 色材をポリマーを用いて水に分散可能とした分散体を二種以上含んでなる水性インクであって、該二種以上の分散体は少なくとも第一の分散体と、第二の分散体とを有し、且つ該第一の分散体の色材及び／又はポリマーと該第二の分散体の色材及び／又はポリマーとが種類が異なるものである。

【選択図】 なし

(2)

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

色材をポリマーを用いて水に分散可能とした分散体を二種以上含んでなる水性インクであって、該二種以上の分散体は少なくとも第一の分散体と、第二の分散体とを有し、且つ該第一の分散体の色材及び／又はポリマーと該第二の分散体の色材及び／又はポリマーとが種類が異なるものであることを特徴とする、水性インク。

## 【請求項2】

前記第一の分散体は、分散体中色材が70重量%（以下単に%と示すものは重量%を示す）以上90%以下である請求項1に記載の水性インク。

## 【請求項3】

前記第二の分散体は、分散体中色材が40%以上70%未満である請求項2に記載の水性インク。

## 【請求項4】

色材をポリマーを用いて水に分散可能とした分散体を二種以上含んでなる水性インクであって、該二種以上の分散体は少なくとも第一の分散体と、第二の分散体とを有し、且つ該第一の分散体の色材とポリマーとの構成比が、該第二の分散体の色材とポリマーとの構成比と異なるものであることを特徴とする、水性インク。

## 【請求項5】

前記第一の分散体の色材と前記第二の分散体の色材との色が同一系統色である請求項1～4の何れかに記載の水性インク。

## 【請求項6】

前記二種以上の分散体の混合状態でのゼータ電位の絶対値が30ミリボルト以上であることを特徴とする請求項1～5の何れかに記載の水性インク。

## 【請求項7】

粒径が50～500nmであり、添加量が0.1～20%である高分子微粒子をさらに含んでなることを特徴とする請求項1～6の何れかに記載の水性インク。

## 【請求項8】

前記二種以上の分散体のゼータ電位の値と前記高分子微粒子のゼータ電位の値との差が±10ミリボルト以下である請求項6または7に記載の水性インク。

## 【請求項9】

色材が有機顔料または無機顔料であることを特徴とする請求項1～8の何れかに記載の水性インク。

## 【請求項10】

前記二種以上の分散体のイオン極性が同一である請求項1～9の何れかに記載の水性インク。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は普通紙、再生紙およびコート紙に対して高い印字品質が得られ、且つ保存安定性および耐擦性に優れる水性インクに関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来の水性インクとしては顔料を水に分散させる手段として界面活性剤を用いる方法（特許文献1参照）、または疎水部と親水部を有する分散ポリマーを用いて分散されていた。（特許文献2参照）また、着色材の表面を高分子で被覆する方法としては、インクジェットプリンター用インクとして、染料インクを内包したマイクロカプセルを用いる方法（特許文献3参照）、水に不溶な溶媒に色素を溶解または分散させこれを界面活性剤で水中で乳化したマイクロカプセル化した色素を用いる方法（特許文献4参照）、水、水溶性溶媒並びにポリエステル少なくとも1種に昇華性分散染料を溶解または分散させた内包物をマイクロカプセルとして記録液に使用する方法（特許文献5参照）、着色された乳化重合

(3)

粒子と水性材料からなるインキ組成物（特許文献6参照）、転相乳化反応や酸析法による方法が検討されている（特許文献7参照）。

また、定着性を得るために、室温以下のガラス転移温度を有する高分子微粒子を添加することなどが試みられている。

【0003】

【特許文献1】

特開平01-301760号公報

【特許文献2】

特公平5-064724号公報

【特許文献3】

特開昭62-95366号公報

【特許文献4】

特開平1-170672号公報

【特許文献5】

特開平5-39447号公報

【特許文献6】

特開平6-313141号公報

【特許文献7】

特開平10-140065号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来の水性インキは不安定であり、界面活性剤やグリコールエーテル等の親水部と疎水部を有する物質が存在すると、吸脱着が起りやすくなり、保存安定性が劣るという課題がある。通常的水性インキは紙に対するにじみを低減させるため、界面活性剤やグリコールエーテル等の親水部と疎水部を有する物質が必要である。これらの物質を用いないインキでは紙に対する浸透性が不十分となり、均一な印字を行なうためには紙種が制限され、印字画像の低下を引き起こしやすくなるという課題があった。

【0005】

さらに、従来の分散体に印字品質を向上させるための添加剤（アセチレングリコール、アセチレンアルコール、シリコン系界面活性剤、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、（ジ）プロピレングリコールモノブチルエーテルまたは1，2-アルキレングリコールまたはこれらの混合物）を用いると長期の保存安定性が得られず、インキの再溶解性が悪いためインキが乾燥してインクジェットヘッドのノズルで詰まり易くなるという課題を有していた。

【0006】

また、このような分散剤により分散された顔料は分散剤の残存物がインキ系中に残り、分散剤が十分に分散に寄与せず顔料から脱離して粘度が高いものになってしまうという課題があった。粘度が高くなると顔料等の色材の添加量が制限され特に普通紙において十分な印字品質が得られない。

【0007】

また、従来の水性インキでは耐擦性が不十分であり、専用紙上では剥がれやすく、十分な発色性も得られなかった。そこで本発明はこのような課題を解決するもので、その目的とするところは、普通紙上ではにじみが少なく高発色であり、専用紙上では十分な発色に加えて定着性を有する水性インキであり、インクジェット記録にあってはさらに吐出安定性が優れるところにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明の水性インキは、色材をポリマーを用いて水に分散可能とした分散体を二種以上含んでなる水性インキであって、該二種以上の分散体は少なくとも第一の分散体と、第二の分散体とを有し、且つ該第一の分散体の色材及び／又はポリマーと該第二の分散体の色材

(4)

及び／又はポリマーとが種類が異なるものであることを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明の水性インクが含有する分散体は安定性に優れ、普通紙上ではにじみが少なく高発色であり、専用紙上では十分な発色に加えて定着性を有する水性インクを作成可能とするものであり、インクジェット記録にあってはさらにインクジェットヘッドからのインクの吐出安定性に優れることなどの特性が要求されていることに鑑み、鋭意検討した結果によるものである。

【0010】

本発明の水性インクは、色材をポリマーを用いて水に分散可能とした分散体を二種以上含んでなる水性インクであって、該二種以上の分散体は少なくとも第一の分散体と、第二の分散体とを有し、且つ該第一の分散体の色材及び／又はポリマーと該第二の分散体の色材及び／又はポリマーとが種類が異なるものであることを特徴とする。

【0011】

色材を分散させるポリマーによって定着性を向上させる。色材とポリマーの種類について、色材が多いと定着性が低下するし、ポリマーが多いと十分な発色性が得られない。そこで定着性と発色性を両立させるために、用いる色材の色毎に最適になるように色材とポリマーの種類が異なる複数の分散体を用いる。一方の分散ポリマーには定着性を考慮した種類や比を用いて、他方は発色性を考慮した種類や比を用いる。用いるポリマーの官能基は定着性や発色性を考慮してアクリロイル基、メタクリロイル基、エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基、ヒドロキシル基、アミノ基、アミド基、フラン基、チオフェン基、ピロリドン基、イミダゾール基、イミダゾリジノン基、ラクトン基、ラクタム基、カーボネート基、エポキシ基、ウレタン基、尿素基、アロハネート基、ビウレット基、およびイソシアヌレート基などが挙げられる。

【0012】

また、定着性をさらに向上させるために高分子微粒子を用いることもよい。その場合高分子微粒子の最低造膜温度（MFT）は室温以下であることが定着性が向上する。また、ガラス転位点が室温以上でも造膜助剤を用いて見かけ上の造膜温度を低下させることもよい。さらに、高分子微粒子の製造方法として、長鎖のマクロマーを用いた重合により、ハードセグメントとソフトセグメントが分かれたマイクロ相分離構造を導入することも定着性の向上になる。

【0013】

前述の分散体の少なくとも一種類は色材が70%以上90%以下であることが好ましい。色材が70%以上90%以下で十分な発色性を確保する。

【0014】

前述の分散体の少なくとも一種類は色材が70%以上90%以下であり、他の一種類以上は色材が40%以上70%未満であることが好ましい。一種類は色材が70%以上90%以下であり、他の一種類以上は色材が40%以上70%未満であることで十分な発色性と十分な定着性を確保する。

【0015】

色材とポリマーの種類が異なる複数の前述の分散体を用いる色材の色が同一系統色であることが好ましい。発色性をより向上させるためには色材の色が同一系統色であることが好ましい。この場合、発色性を得るための色材はポリマーの相対量を少なく、逆に定着性を得るために色材はポリマーの相対量を多くする組み合わせがよい。

【0016】

色材とポリマーの種類が異なる複数の前記分散体の混合状態でのゼータ電位の絶対値が30ミリボルト以上であることが好ましい。ゼータ電位を上記の範囲にすることで、インク中で安定して存在することが可能となる。前述のゼータ電位は好ましくは40ミリボルト以上である。

【0017】



(5)

色材とポリマーの種類が異なる複数の前記分散体のゼータ電位の絶対値がそれぞれ独立して30ミリボルト以上であり、そのポリマーの比が異なる複数の前記分散体のゼータ電位の値の差が±10ミリボルト以下であることが好ましい。ゼータ電位を上記の範囲にすることで、インク中で安定して存在することが可能となる。前述のゼータ電位の差は好ましくは±5ミリボルト以下である。また、色材とポリマーの比が異なる複数の前述の分散体のイオンの極性が同一であることが好ましい。さらに、等電点におけるpH差が±2以下であることが好ましい。これらの範囲を超えると凝集を起こしやすくなる。

【0018】

色材が有機顔料または無機顔料であることが好ましい。ここで、本発明において色材とは、いわゆる有色の分子を有する物質をいい、着色材、色材、顔料、および染料を含めたものをいう。

【0019】

例えば、黒色インク用としては、ファーンズブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック（C. I. ピグメントブラック7）類、または銅酸化物、鉄酸化物（C. I. ピグメントブラック11）、酸化チタン等の金属類、アニリンブラック（C. I. ピグメントブラック1）等の有機顔料が挙げられるがインクジェット用としては比重が比較的低く水中で沈降しにくいカーボンブラックが好ましい。更にカラー用としては、C. I. ピグメントイエロー1（ファストイエローG）、3、12（ジスアゾイエローAAA）、13、14、17、24、34、35、37、42（黄色酸化鉄）、53、55、74、81、83（ジスアゾイエローHR）、93、94、95、97、98、100、101、104、108、109、110、117、120、128、138、153、180、C. I. ピグメントレッド1、2、3、5、17、22（プリリアントファーストスカーレット）、23、31、38、48：2（パーマネントレッド2B（Ba））、48：2（パーマネントレッド2B（Ca））、48：3（パーマネントレッド2B（Sr））、48：4（パーマネントレッド2B（Mn））、49：1、52：2、53：1、57：1（プリリアントカーミン6B）、60：1、63：1、63：2、64：1、81（ロードミン6Gレーキ）、83、88、101（べんがら）、104、105、106、108（カドミウムレッド）、112、114、122（キナクリドンマゼンタ）、123、146、149、166、168、170、172、177、178、179、185、190、193、209、219、C. I. ピグメントブルー1、2、15（フタロシアニンブルーR）、15：1、15：2、15：3（フタロシアニンブルーG）、15：4、15：6（フタロシアニンブルーE）、16、17：1、56、60、63、C. I. ピグメントグリーン1、4、7、8、10、17、18、36等が使用できる。

【0020】

水性インク中でもインクジェットに用いる場合これらの顔料としての添加量は、0.5～30%が好ましいが、1.0～12%がさらに好ましい。これ以下の添加量では、印字濃度が確保できなくなり、またこれ以上の添加量では、インクの粘度増加や粘度特性に構造粘性が生じ、インクジェットヘッドからのインクの吐出安定性が悪くなる傾向になる。

【0021】

また、顔料の粒径は5μm以下が好ましく、より好ましくは0.3μm以下の粒子からなる顔料を、さらに好ましくは0.01～0.15μmの粒子からなる顔料が好ましい。

【0022】

分散方法は超音波分散、ピーズミル、サンドミル、ロールミル、ナノマイザーあるいはジェットミルなどによる分散方法を用いることができる。

【0023】

色材とポリマーの種類が異なる複数の前述の分散体のイオンの極性が同一であることが好ましい。イオンの極性が同一であることでインクとしての長期の安定性が向上する。

【0024】

色材とポリマーの種類が異なる複数の前述分散体に含まれる官能基がヒドロキシル基、ア

(6)

ミノ基、アミド基、フラン基、チオフェン基、ピロリドン基、イミダゾール基、イミダゾリジノン基、ラクトン基、ラクタム基、カーボネート基、エポキシ基、尿素基、アロハネート基、ビウレット基、およびイソシアヌレート基から選ばれた1種以上であり、その高分子微粒子の1%以上であることが好ましい。1%以上で定着性が向上する。

【0025】

本発明の水性インクに少なくとも界面活性剤を添加してなることが好ましい。

【0026】

その界面活性剤がアセチレンアルコール系界面活性剤、アセチレングリコール系界面活性剤およびシリコン系界面活性剤から選ばれた1種以上であることが好ましい。これらの界面活性剤を用いることで普通紙上のにじみが特に低減され、専用紙上での線幅を適当な値に調整することが可能となる。

【0027】

また、その水性インクに少なくともアルキレングリコールモノアルキルエーテルおよび／または1, 2-アルキレングリコールを添加してなることが好ましい。

【0028】

そのアルキレングリコールモノアルキルエーテルが繰り返し単位10以下のアルキレングリコールであって、且つ炭素数4～10のアルキルエーテルであることが好ましい。

【0029】

前述のアルキレングリコールモノアルキルエーテルがジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテルおよび／または(ジ)プロピレングリコールモノブチルエーテルであることが好ましい。

前述の1, 2-アルキレングリコールが1, 2-ヘキサジオールおよび／または1, 2-ペンタジオールであることが好ましい。これらの添加により印字の乾燥性が向上し、連続して印刷しても前の印字部分が次の媒体の裏面に転写されることがなくなるため、特にインクジェット記録にあっては高速印字が可能となる。

【0030】

また、ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテル、(ジ)プロピレングリコールモノブチルエーテルおよび1, 2-アルキレングリコールから選ばれた1種以上からなる物質を含むインクであって、該物質の添加量が0.5%以上30%以下であることが好ましい。

【0031】

前述のアセチレングリコール系界面活性剤、アセチレンアルコール系界面活性剤およびシリコン系界面活性剤から選ばれた1種以上の物質の添加量が0.1%以上5%以下であることが好ましい。

【0032】

少なくとも前記アセチレングリコール系界面活性剤、アセチレンアルコール系界面活性剤およびシリコン系界面活性剤から選ばれた1種以上と、ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテル、(ジ)プロピレングリコールモノブチルエーテルおよび1, 2-アルキレングリコールから選ばれた1種以上と、を含むことが好ましい。

【0033】

前述のアセチレングリコール系界面活性剤、アセチレンアルコール系界面活性剤およびシリコン系界面活性剤から選ばれた1種以上の添加量が0.01%～0.5%であり、ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテル、(ジ)プロピレングリコールモノブチルエーテルおよび1, 2-アルキレングリコールから選ばれた1種以上の添加量が1%以上であることが好ましい。

【0034】

前述の顔料を分散するポリマーが、ポリアクリル酸エステル、スチレン-アクリル酸共重合体、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、含珪素ポリマー、含硫黄ポリマーからなる群から選ばれた1種以上であることが好ましい。

【0035】

(7)

前述の高分子微粒子の粒径が50～500nmであり、添加量が0.1～20%であることが好ましい。

## 【0036】

高分子微粒子の粒径が50nm未満では分散の安定性が得られにくくなり、吐出安定性が得られにくくなる。しかし、添加量が3%以下であれば、影響が低減され50nm未満でも用いることができる。500nmを超えてもまた吐出安定性が得られなくなる。好ましくは70～300nmである。そして、その添加量が0.1%未満では定着性向上の効果が低くなる。しかし、専用紙上でのインクの凝集によるむらの発生は0.1%未満でも効果がある。20%を超えると粘度が上昇し、吐出安定性が得られない。定着性向上のためには、好ましくは1～10%である。

## 【0037】

この高分子微粒子を水に分散したエマルジョンを形成する物質として、スチレン、テトラヒドロフルフリルアクリレートおよびブチルメタクリレートの他に(α、2、3または4)－アルキルスチレン、(α、2、3または4)－アルコキシスチレン、3、4－ジメチルスチレン、α－フェニルスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルナフタレン、ジメチルアミノ(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N、N－ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリロイルモルフォリン、N、N－ジメチルアクリルアミド、N－イソプロピルアクリルアミド、N、N－ジエチルアクリルアミド、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、その他アルキル(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基のジエチレングリコールまたはポリエチレングリコールの(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、イソボニル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアリル(メタ)アクリレート、その他含フッ素、含塩素、含珪素(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、マレイン酸アミド、(メタ)アクリル酸等の1官能の他に架橋構造を導入する場合は(モノ、ジ、トリ、テトラ、ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1、4－ブタンジオール、1、5－ペンタンジオール、1、6－ヘキサジオール、1、8－オクタンジオールおよび1、10－デカンジオール等の(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリン(ジ、トリ)(メタ)アクリレート、ビスフェノールAまたはFのエチレンオキシド付加物のジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等アクリル基やメタクリル基を有する化合物を用いることができる。

## 【0038】

このような高分子微粒子を形成するために用いる乳化剤としてはラウリル硫酸ナトリウムやラウリル硫酸カリウムの他にステアルリル基、ノニル基、オクチル基などを有するアルキル基や分岐アルキル基、あるいはアルキルフェニル基などの硫酸塩である活性剤の他にリン酸塩、硼酸塩の活性剤やアニオン界面活性剤、非イオン界面活性剤および両性界面活性剤等を用いることができる。

## 【0039】

重合開始剤は過硫酸カリや過硫酸アンモニウムその他、過流酸水素やアゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル、過酸化ジブチル、過酢酸、クメンヒドロパーオキシド、t－ブチルヒドロキシパーオキシド、パラメンタンヒドロキシパーオキシドなどラジカル重合に用いられる一般的な開始剤を用いることができるが、重合反応は水中で行なうため水溶性の方が好ましい。

## 【0040】

重合のための連鎖移動剤としては、t－ドデシルメルカプタンの他にn－ドデシルメルカプタン、n－オクチルメルカプタン、キサントゲン類であるジメチルキサントゲンジスルフィド、ジイソブチルキサントゲンジスルフィド、あるいはジペンテン、インデン、1、

(8)

4-シクロヘキサジエン、ジヒドロフラン、キサンテンなど一般的な連鎖移動剤を用いることができる。

#### 【0041】

また、コアとシェルが構造が違うコアシェル型の高分子微粒子を用いた複相の他に、単相の場合でも構わない。そして、これら高分子微粒子の膜形成温度(MFT)は室温以下に設計するか、またはMFT低下剤(成膜助剤)を用いて室温以下にすることが好ましい。また、反応条件等によっては上述の添加剤を用いなくてもよい。例えば、ミセル形成モノマーを用いる場合にはミセル形成剤は不要になり、反応条件によっては連鎖移動剤も用いなくて良い場合もあるので、適宜選択できる。

#### 【0042】

さらに、前述の顔料を分散剤で分散した分散体が少なくとも重合性基を有する分散剤と共重合性モノマーとの共重合体でその顔料を包含したものであることが好ましい。ここで、重合性基を有する分散剤とは少なくとも疎水基、親水基および重合性基を有するもので、重合性基はアクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基あるいはビニル基などであり、共重合性基も同じくアクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基あるいはビニル基などである。インクジェット記録用インクとしては粒径が比較的そろっていた方が目詰まりや吐出の安定性の観点から好ましいので、顔料を分散剤で分散した着色材は、乳化重合または転相乳化法によって製造されることが好ましい。

#### 【0043】

前述の顔料を分散剤で分散した分散体は、重合性基を有する分散剤でその顔料を分散させた後、その分散剤と共重合可能なモノマーと重合開始剤を用いて水中で乳化重合されたものまたは顔料を分散剤が覆うように水中への転相乳化であることが好ましい。また、2重結合を有するアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基あるいはアリル基を有するモノマーやオリゴマー類を用いたポリマーを用いることができる。例えばスチレン、ブチルメタクリレート、 $(\alpha, 2, 3$ または $4)$ -アルキルスチレン、 $(\alpha, 2, 3$ または $4)$ -アルコキシスチレン、 $3, 4$ -ジメチルスチレン、 $\alpha$ -フェニルスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルナフタレン、ジメチルアミノ(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリロイルモルフォリン、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、その他アルキル(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基のジエチレングリコールまたはポリエチレングリコールの(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、イソボニル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、その他含フッ素、含塩素、含珪素(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、マレイン酸アミド、(メタ)アクリル酸等の1官能の他に架橋構造を導入する場合は(モノ、ジ、トリ、テトラ、ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、 $1, 4$ -ブタンジオール、 $1, 5$ -ペンタンジオール、 $1, 6$ -ヘキサンジオール、 $1, 8$ -オクタンジオールおよび $1, 10$ -デカンジオール等の(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリン(ジ、トリ)(メタ)アクリレート、ビスフェノールAまたはFのエチレンオキシド付加物のジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等アクリロイル基やメタクリロイル基を有する化合物を用いることができる。

#### 【0044】

また、ポリアクリル酸エステル、スチレン-アクリル酸共重合体、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、含珪素ポリマー、含硫黄ポリマーからなる群から選ばれた1種以上を成分とするようにこれらのポリマーを添加しながら作成することもできる

(9)

。

## 【0045】

重合開始剤は過硫酸カリウムや過硫酸アンモニウムの他に、過硫酸水素やアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル、アゾビスアセトキシフェニルエタン、アゾビスメチルブタンアミドジヒドロクロライドテトラハイドレート、アゾビスメチルブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、ジメチルアゾビスイソブチレート、アゾビスシアノ吉草酸、過酸化ベンゾイル、過酸化ジブチル、過酢酸、クメンヒドロパーオキシド、*t*-ブチルヒドロキシパーオキシド、パラメンタンヒドロキシパーオキシドなどラジカル重合に用いられる一般的な開始剤を用いることができる。

## 【0046】

本発明における、乳化重合では連鎖移動剤を用いることもできる。例えば、*t*-ドデシルメルカプタンの他に*n*-ドデシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、キサントゲン類であるジメチルキサントゲンジルスルフィド、ジイソブチルキサントゲンジルスルフィド、あるいはジペンテン、インデン、1, 4-シクロヘキサジエン、ジヒドロフラン、キサントゲンなどが挙げられる。

## 【0047】

そして、前述の分散体を用いることによって安定性の優れたインクジェット記録用インクとすることができる。さらに前述の分散体を筆記具用インクにも好適に用いることができる。

## 【0048】

本発明におけるインクジェット記録用インクは、その放置安定性の確保、インク吐出ヘッドからの安定吐出達成等の目的で保湿剤、溶解助剤、浸透制御剤、粘度調整剤、pH調整剤、溶解助剤、酸化防止剤、防腐剤、防霉剤、腐食防止剤、分散に影響を与える金属イオンを捕獲するためのキレート等種々の添加剤を添加する場合がある。

## 【0049】

以下、それらを例示する。

## 【0050】

インクジェットのノズル面で乾燥を抑えるために水溶性のあるグリコール類を添加することが好ましく、その例としてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、分子量2000以下のポリエチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、イソプロピレングリコール、イソブチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、グリセリン、メソエリスリトール、ペンタエリスリトールなどがある。

## 【0051】

また、本発明においてはノズル前面でインクが乾燥して詰まることを抑制するために、多くの種類の糖類を用いることもできる。単糖類および多糖類があり、グルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ラクトース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトース、マルトース、セロビオース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース等の他にアルギン酸およびその塩、シクロデキストリン類、セルロース類を用いることができる。そしてその添加量は0.05%以上で30%以下がよい。0.05%未満ではインクがヘッドの先端で乾燥して詰まる目詰まり現象を回復させる効果は少なく、30%を超えるとインクの粘度が上昇して適切な印字ができなくなる。一般的な糖類である単糖類および多糖類のグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ラクトース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトース、マルトース、セロビオース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース等のより好ましい添加量は3~20%である。アルギン酸およびその塩、シクロデキストリン類、セルロース類はインクにしたときの粘度が高くなり過ぎない程度の添加量にする必要がある。

## 【0052】

その他に水と相溶性を有し、インクに含まれる水との溶解性の低いグリコールエーテル類

(10)

やインク成分の溶解性を向上させ、さらに被記録体たとえば紙に対する浸透性を向上させ、あるいはノズルの目詰まりを防止するために用いることができるものとして、エタノール、メタノール、ブタノール、プロパノール、イソプロパノールなどの炭素数1から4のアルキルアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ $n$ -プロピルエーテル、エチレングリコールモノ $i$ so-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ $i$ so-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ $n$ -ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ $n$ -ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノ $n$ -ブチルエーテル、エチレングリコールモノ $t$ -ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ $t$ -ブチルエーテル、1-メチル-1-メトキシブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ $t$ -ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ $n$ -プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ $i$ so-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ $n$ -プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ $i$ so-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ $n$ -ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ $n$ -ブチルエーテルなどのグリコールエーテル類、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルスルホキシド、ソルビット、ソルビタン、アセチン、ジアセチン、トリアセチン、スルホラン、パラトルエンスルホンアミド、パラトルエンスルホンアミド-4-エチレンオキシ付加物などがあり、これらを適宜選択して使用することができる。

## 【0053】

また、本発明になるインクにはさらに紙や特殊紙等の媒体への浸透性を制御するため、他の界面活性剤を添加することも可能である。添加する界面活性剤は本実施例に示すインク系との相溶性のよい界面活性剤が好ましく、界面活性剤のなかでも浸透性が高く安定なものがよい。その例としては、両性界面活性剤、非イオン界面活性剤などがあげられる。両性界面活性剤としてはラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ヤシ油脂脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ポリオクチルポリアミノエチルグリシンその他イミダゾリン誘導体などがある。非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル（ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンアルキルエーテル）などのエーテル系、ポリオキシエチレンオレイン酸、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ソルビタンラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレンステアレートなどのエステル系、その他フッ素アルキルエステル、パーフルオロアルキルカルボン酸塩などの含フッ素系界面活性剤などがある。

## 【0054】

また、pH調整剤、溶解助剤あるいは酸化防止剤としてジエタノールアミン、トリエタノールアミン、プロパノールアミン、モルホリンなどのアミン類およびそれらの変成物、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどの無機塩類、水酸化アンモニウム、4級アンモニウム水酸化物（テトラメチルアンモニウムなど）、炭酸（水素）カリウム、炭酸（水素）ナトリウム、炭酸（水素）リチウムなどの炭酸塩類その他磷酸塩など、あるいはN-メチル-2-ピロリドン、尿素、チオ尿素、テトラメチル尿素などの尿素類、アロハネート、メチルアロハネートなどのアロハネート類、ビウレット、ジメチルビウレット、テトラメチルビウレットなどのビウレット類など、L-アスコルビン酸およびその

(11)

塩などがある。また、市販の酸化防止剤、紫外線吸収剤なども用いることができる。その例としてはチバガイギーの Tinuvin 328、900、1130、384、292、123、144、622、770、292、Irgacor 252、153、Irganox 1010、1076、1035、MD1024など、あるいはランタニドの酸化物などがある。

【0055】

さらに、粘度調整剤としては、ロジン類、アルギン酸類、ポリビニルアルコール、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ポリアクリル酸塩、ポリビニルピロリドン、アラビアゴムスターチなどがある。

【0056】

防腐剤はアルキルイソチアゾロン、クロルアルキルイソチアゾロン、ベンズイソチアゾロン、プロモニトロアルコール、オキサゾリジン系化合物および／またはクロルキシレノールなどが挙げられ、金属イオン捕獲剤はエチレンジアミン酢酸塩、防錆剤がジシクロヘキシルアンモニウムニトラート、ベンゾトリアゾールなどが挙げられる。

【0057】

防腐剤として、アルキルイソチアゾロンの中でオクチルイソチアゾロンを有効成分とするものが（例えばNS-800H、NS-800G、NS-800P：以上ナガセ化成工業株式会社）市販されている。クロルアルキルイソチアゾロンとしてはクロルイソメチルチアゾロンを有効成分とするものが（例えばNS-500W、NS-80D、NS-CG、NS-TM、NS-RS：以上ナガセ化成工業株式会社）市販されている。ベンズイソチアゾロンを有効成分とするものが（例えばプロキセルBDN、プロキセルBD20、プロキセルGXL、プロキセルLV、プロキセルTN：以上ゼネカ（英国）、デニサイドBIT、デニサイドNIPA：以上ナガセ化成工業株式会社）市販されている。プロモニトロアルコールを有効成分とするものが（例えばプロノポール、ミアサイドBT、ミアサイドAS：以上ナガセ化成工業株式会社）市販されている。クロルキシレノールを有効成分とするものが（例えばPCMX：ナガセ化成工業株式会社）市販されている。また、オキサゾリジン系化合物やこれらの成分の混合物あるいは変性物を有効成分とするものが用途に応じて（例えばNS-BP、デニサイドBIT-20N、デニサイドSPB、サニセットHP、マイクロスタットS520、サニセットSK2、デニサイドNS-100、デニサイドBF-1、デニサイドC3H、サニセット161、デニサイドCSA、デニサイドCST、デニサイドC3、デニサイドOMP、デニサイドXR-6、デニサイドNM、モルデナイズN760、デニサットP4、デニサットP-8、デニサットCHR：以上ナガセ化成工業株式会社）市販されている。この中でも水性インクにおいてはオキサゾリジン系化合物を有効成分とするもの、クロルイソメチルチアゾロンを有効成分とするものおよびベンズイソチアゾロンを有効成分とするものが効果が高い。また、これら防腐剤は単独成分ではなく、構造があまり似通っていない2種以上用いた複合成分の方が耐性菌の抑制ができるので好ましい。

【0058】

エチレンジアミン酢酸塩としてはエチレンジアミン二酢酸遊離酸、エチレンジアミン四酢酸遊離酸、2ナトリウム塩、3ナトリウム塩、4ナトリウム塩があるが、2ナトリウム塩、3ナトリウム塩および4ナトリウム塩好ましい。水性インクにおいてはエチレンジアミン二酢酸遊離酸の他に、エチレンジアミン四酢酸塩として、リチウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、トリエタノールアミン塩なども有効である。このエチレンジアミン酢酸塩はインクのカートリッジやヘッド中のインク経路に金属イオンが存在し、それによって分子発色体の分散体や高分子微粒子が凝集や変質しないようにする効果がある。

【0059】

防錆剤としてはジシクロヘキシルアンモニウムニトラート、ベンゾトリアゾールが有効である。この防錆剤ヘッド材料が金属で形成されているときの防錆剤であり、特にノズルの前面が錆びるとインクの飛びが悪くなるのでメッキ面など錆び易い場合に有効である。

(12)

【0060】

【実施例】

次に具体的な実施例をあげて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は斯かる実施例に何ら限定されるものではない。

【0061】

実施例および比較例において、顔料1はカーボンブラック顔料、顔料2はフタロシアニン顔料、顔料3はジメチルキナクリドン顔料、顔料4はジケトピロロピロール顔料を用いた。しかし、これらに限定されず多くの有機、無機顔料を用いることができる。また、〈〉中にそれぞれの顔料の平均粒径をnm（ナノメートル）単位で示す。

【0062】

（分散体1～4の製造）

まず、分散体1はカーボンブラックであるモナーク880（キャボット製）を用いる。攪拌機、温度計、還流管および滴下ロートをそなえた反応容器を窒素置換した後、スチレン20部、2-エチルヘキシルメタクリレート5部、ブチルメタクリレート15部、ラウリルメタクリレート10部、ウレタンアクリレートオリゴマー（CN-972日本化薬株式会社製）5部、アクリル酸2部、t-ドデシルメルカプタン0.3部を入れて70℃に加熱し、別に用意したスチレン150部、アクリル酸15部、ブチルメタクリレート50部、t-ドデシルメルカプタン1部、メチルエチルケトン20部およびアゾビスイソブチロニトリル3部を滴下ロートに入れて4時間かけて反応容器に滴下しながら分散ポリマーを重合反応させる。次に、反応容器にメチルエチルケトンを添加して40%濃度の分散ポリマー溶液を作成する。

【0063】

上記分散ポリマー溶液40部とカーボンブラックであるモナーク880（キャボット社製）30部、0.1mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液100部、メチルエチルケトン30部を混合し、ホモジナイザーで30分攪拌する。その後、イオン交換水を300部添加して、さらに1時間攪拌する。そして、ロータリーエバポレーターを用いてメチルエチルケトンの全量と水の一部を留去して、0.1mol/Lの水酸化ナトリウムで中和してpH9に調整してから0.3μmのメンブレンフィルターでろ過して固形分（分散ポリマーとカーボンブラック）が20%であり分散ポリマーとカーボンブラックの重量比が20：80であるの分散体1とする。

【0064】

上記と同様な手法で分散体2～4を得る。分散ポリマーと顔料の重量比が20：80になるように調整する。分散体2はピグメントブルー15：3（銅フタロシアニン顔料：クラリアント製）を用いる。分散体3はピグメントレッド122（ジメチルキナクリドン顔料：クラリアント製）を用いる。分散体4はピグメントイエロー180（ジケトピロロピロール：クラリアント製）を用いる。

【0065】

（分散体5～8の製造）

分散体5～8は分散体1～4と同様に作成するが、分散ポリマーと顔料の重量比が40：60になるように調整する。分散体5はカーボンブラックであるMA100（三菱化学製）、分散体6はピグメントブルー15：4（銅フタロシアニン顔料：クラリアント製）を用いる。分散体7はピグメントバイオレット19（キナクリドン顔料：クラリアント製）を用いる。分散体8はピグメントイエロー74（ジケトピロロピロール：クラリアント製）を用いる。

【0066】

（高分子微粒子の製造）

反応容器に滴下装置、温度計、水冷式還流コンデンサー、攪拌機を備え、イオン交換水100部を入れ、攪拌しながら窒素雰囲気70℃で、重合開始剤の過流酸カリを0.2部を添加しておく。イオン交換水7部にラウリル硫酸ナトリウムを0.05部、グリシドキシアクリレート4部、スチレン5部、テトラヒドロフルフリルアクリレート6部、ウレタン



(13)

アクリレートオリゴマー（CN-972日本化薬株式会社製）15部、ブチルメタクリレート5部およびt-ブチルメルカプタン0.02を入れたモノマー溶液を、70℃に滴下して反応させて1次物質を作成する。その1次物質に、過硫酸アンモニウム10%溶液2部を添加して攪拌し、さらにイオン交換水30部、ラウリル硫酸カリ0.2部、スチレン30部、ブチルメタクリレート25部、ブチルアクリレート6部、アクリル酸2部、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート1部、t-ブチルメルカプタン0.5部よりなる反応液を70℃で攪拌しながら添加して重合反応させた後、水酸化ナトリウムで中和しpH8~8.5にして0.3μmのフィルターでろ過した高分子微粒子30%水溶液を作成してエマルジョンAとした。

【0067】

(インクジェットインクの調製例)

以下水性インク的具体例としてのインクジェット記録用インクに好適な組成の例を示す。分散体の添加量はその量（固形分濃度：顔料と分散ポリマーの合計量）を重量で換算したものとして示す。〈〉は顔料の粒径をnm単位で示す。尚、本実施例中の残量の水と示す中にはインクの腐食防止のためトップサイド240（パーマケムアジア社製）を0.05%、インクジェットヘッド部材の腐食防止のためベンゾトリアゾールを0.02%、インク系中の金属イオンの影響を低減するためにEDTA・2Na塩を0.04%それぞれイオン交換水に添加したものをを用いた。各インク組成を表1に示す。

【0068】

【表1】

(14)

## インク組成

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8
分散体1	4.5	—	—	—	4.0	—	—	—
分散体2	—	2.0	—	—	—	5.0	—	—
分散体3	—	—	4.5	—	—	—	6.0	—
分散体4	—	—	—	5.0	—	—	—	5.5
分散体5	4.5	—	—	—	4.0	—	—	—
分散体6	—	2.0	—	—	—	5.0	—	—
分散体7	—	—	5.0	—	—	—	6.0	—
分散体8	—	—	—	5.0	—	—	—	5.0
エマルジョンA	15.0	10.0	10.0	10.0	15.0	10.0	10.0	10.0
DEGmBE	—	10.0	—	—	10.0	—	8.0	10.0
TEGmBE	5.0	—	—	3.0	—	6.0	—	—
PGmBE	—	—	—	—	—	—	—	2.0
DPGmBE	—	—	—	—	2.0	—	—	—
1、2ーヘキサジオール	—	—	4.0	—	—	—	—	—
1、2ーペンタジオール	—	—	—	5.0	—	—	—	—
グリセリン	15.0	15.0	14.0	13.0	14.0	15.0	15.0	9.0
トリエチレングリコール	—	—	7.0	—	2.0	—	—	5.0
テトラエチレングリコール	—	—	1.5	9.0	—	—	—	—
ジプロピレングリコール	—	5.0	—	—	—	—	—	—
トリメチロールプロパン	—	—	—	2.0	—	1.0	2.0	—
2ーピロリドン	5.0	—	2.0	2.0	—	2.0	—	—
オルフィンE1010	1.0	1.2	—	—	—	1.0	1.0	—
オルフィンSTG	—	—	0.5	—	—	—	—	1.0
サーフィノール61	—	—	—	0.5	—	—	0.5	—
トリエタノールアミン	0.8	0.9	1.0	0.7	0.9	0.9	—	0.9
イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量

【0069】

表1中

TEGmBE：トリエチレングリコールモノブチルエーテル

オルフィンE1010（アセチレングリコール系界面活性剤：日信化学工業株式会社製）

DEGmBE：ジエチレングリコールモノブチルエーテル

オルフィンSTG（アセチレングリコール系界面活性剤：日信化学工業株式会社製）

サーフィノール61（アセチレノールアルコール系界面活性剤：エアプロダクツ（米国）製）

DPGmBE：ジプロピレングリコールモノブチルエーテル

PGmBE：プロピレングリコールモノブチルエーテル

をそれぞれ示す。

【0070】

（分散体を1種類のみ用いた場合のOD値と定着性評価）

(15)

次に表2に実施例1～8と実施例1～8において分散体を1種類のみ用いた場合の、OD値と定着性の比較結果（比較例1～16）を示す。定着性の評価は普通紙（Xerox 4024紙）と専用紙（PM写真用紙）を用いて印刷面とその裏面を300gの荷重で重ね合わせで1m/sの速度で移動させたときのインクの剥がれ具合を観察する方法による。印刷直後、1分後、5分後、10分後および1時間後の結果を示す。表3中Aは全く剥がれがないもの、Bはわずかにはがれがあるもの、Cは剥がれがあり裏面に移るもの、Dはかなり剥がれがあり裏面に移るものである。ODの測定はGRETAG MACBETH SPECTROSCAN（GRETAG社製）を用いて行なった。

【0071】

【表2】

(16)

耐擦性とODの測定結果

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8
OD	1.3	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
耐擦性	A	A	A	A	A	A	A	A
比較例	1	2	3	4	5	6	7	8
分散体1	9.0	—	—	—	8.0	—	—	—
分散体2	—	4.0	—	—	—	10.0	—	—
分散体3	—	—	9.5	—	—	—	12.0	—
分散体4	—	—	—	10.0	—	—	—	10.5
分散体5	—	—	—	—	—	—	—	—
分散体6	—	—	—	—	—	—	—	—
分散体7	—	—	—	—	—	—	—	—
分散体8	—	—	—	—	—	—	—	—
OD	1.3	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
耐擦性	D	C	C	C	D	C	D	C
比較例	9	10	11	12	13	14	15	16
分散体1	—	—	—	—	—	—	—	—
分散体2	—	—	—	—	—	—	—	—
分散体3	—	—	—	—	—	—	—	—
分散体4	—	—	—	—	—	—	—	—
分散体5	9.0	—	—	—	8.0	—	—	—
分散体6	—	4.0	—	—	—	10.0	—	—
分散体7	—	—	9.5	—	—	—	12.0	—
分散体8	—	—	—	10.0	—	—	—	10.0
OD	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
耐擦性	D	C	C	C	D	C	D	C

【0072】

表2の結果から明らかなように、本発明のように色材をポリマーを用いて水に分散可能とした分散体において、色材とポリマーの種類が異なる複数の分散体の混合であり、色材とポリマーの比を変えることで定着性と高ODを両立できるようにすることがわかる。

【0073】

(色材の量とOD値と定着性評価)

(17)

次に、実施例1の組成で色材とポリマーの重量比を変化させた場合のODと定着性の評価結果を示す。OD値と定着性評価は表2に示す場合と同じ方法による。

【0074】

【表3】

実施例1の組成で色剤とポリマーの重量比を変化させた場合のODと定着性

		実施例						比較例			
		9	10	11	12	13	14	17	18	19	20
分散体 1	顔料	70	90	65	50	80	90	100	80	100	80
	ポリマー	30	10	35	50	20	10	0	20	0	20
分散体 5	顔料	40	30	65	50	65	65	50	80	100	100
	ポリマー	60	70	35	50	35	35	50	20	0	0
OD		1.30	1.33	1.22	1.28	1.20	1.31	1.32	1.32	1.33	1.30
耐擦性		A	B	A	A	A	A	C	C	D	D

【0075】

表3の結果からわかるように、少なくとも一種類は色材が70%以上90%以下とし、前記分散体の少なくとも一種類は色材が70%以上90%以下であり、他の一種類以上は色材が40%以上70%未満であることで耐擦性と高ODを両立できるようになることがわかる。

【0076】

(ζ電位と保存安定性)

次に実施例1～4の組成で分散体のζ電位をそれぞれ変化させた場合の保存安定性の評価結果を示す。保存安定性はインクをガラス製のサンプル瓶に入れ密栓後、それぞれ60℃/1週間で放置し、放置前後でのインクの発生異物と粘度変化量について調べた。ζ電位の測定はゼータサイザー3000HS（マルバーン社（英国）製）を用いてpH4から11までpH依存性を測定することにより行ない、その安定領域での値とした。異物は60℃/1週間放置後の異物量を初期の異物量で除した値で示す。粘度は60℃/1週間放置後の粘度を初期の粘度で除した値で示す。

【0077】

【表4】

(18)

と電位と保存安定性(と電位の単位は-mV)

実施例15	分散体1	分散体5	高分子微粒子	異物変化量	粘度変化量
(実施例1の組成)	45	45	45	1.0	1.0
	30	45	40	6.4	3.0
	45	45	25	5.2	2.3
実施例16	分散体2	分散体6	高分子微粒子	異物変化量	粘度変化量
(実施例2の組成)	46	43	45	1.0	1.0
	25	43	40	7.2	3.1
	46	43	25	3.3	1.1
実施例17	分散体3	分散体7	高分子微粒子	異物変化量	粘度変化量
(実施例3の組成)	50	47	45	1.1	1.0
	30	47	40	7.0	2.1
	50	47	25	6.4	1.5
実施例18	分散体4	分散体8	高分子微粒子	異物変化量	粘度変化量
(実施例4の組成)	52	48	45	1.0	1.0
	30	48	40	3.1	6.2
	52	48	25	3.8	2.0

【0078】

表4の結果からわかるようにと電位の絶対値がそれぞれ独立して30ミリボルト以上であり、該分散体のゼータ電位の値と該高分子微粒子のゼータ電位の値との差が±10ミリボルト以下であることで保存安定性が優れることがわかる。

(高分子微粒子の添加量と粒径による定着性、光沢性および吐出安定性)

次に、表5に実施例1～4の組成のインクにおいてその高分子微粒子の添加量と粒径を振った場合の比較について示す。粒径の測定はゼータサイザー3000HS（マルバーン社（英国）製）を用いて行なった。尚、定着性の評価は表2と同様の方法で行ない、光沢性の評価はセイコーエプソン株式会社製インクジェット専用紙のPM写真用紙を用いて、堀場製作所製グロスチェッカーを用いることで行なった。値が40以上をA、30以上40未満をB、20以上30未満をC、20未満をDとする。吐出安定性はセイコーエプソン株式会社製のインクジェットプリンターE-M-930Cを用いて、A4版Xerox P紙にマイクロソフト社のワードのMS明朝文字をスタイル標準サイズ10で2000字／ページの割合で100ページ連続印字して印字乱れを生じないものをA、10個所未満印字乱れのあるものをB、10個所以上100個所未満印字乱れのあるものをC、100個所以上印字乱れのあるものをDとする。

【0079】

【表5】

(19)

高分子微粒子の添加量と粒径による耐擦性と光沢性

		添加量(%)	粒径(nm)	耐擦性	光沢性	吐出安定性
実 施 例	19	20.0	50	B	B	B
	20	5.0	50	A	A	A
	21	5.0	70	A	A	A
	22	5.0	200	A	B	A
	23	5.0	300	A	B	A
	24	1.0	80	A	A	A
	25	0.1	80	B	B	B
比 較 例	21	0	—	D	C	A
	22	5.0	40	C	B	B
	23	10.0	550	C	D	D
	24	22.0	100	A	C	C

## 【0080】

表5の結果からわかるように高分子微粒子の粒径が50～500nmであり、添加量が0.1～20%であることで専用紙の定着性と光沢性が向上することがわかる。以上のように、本発明においては印字画像の紙等の被記録体に対するにじみが低減される高品質で実用性の高いインクジェット記録用インクを提供することができる。

## 【0081】

尚、本発明はこれらの実施例に限定され则认为るべきではなく、本発明の主旨を逸脱しない限り種々の変更は可能である。

## 【0082】

## 【発明の効果】

以上述べたように本発明は本発明による分散体は安定性に優れ、普通紙上ではにじみが少なく高発色であり、専用紙上では十分な発色に加えて定着性を有する水性インクを作成可能とするものであり、インクジェット記録にあってはさらにインクジェットヘッドからのインクの吐出安定性に優れるという効果を有する。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J039 AD03 AD10 AD12 AD20 AE06 AE08 AE09 AE11 AE13 BA04  
BA13 BC50 BC60 BC69 BC74 BE01 BE29 CA06 EA36 EA42  
EA43 EA44 EA47 EA48 GA24



# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-059799  
(43)Date of publication of application : 26.02.2004

---

(51)Int.Cl.

C09D 11/00  
B41J 2/01  
B41M 5/00

---

(21)Application number : 2002-221729  
(22)Date of filing : 30.07.2002

(71)Applicant : CANON INC  
(72)Inventor : TAKAYAMA HIDEKI  
NITO YASUHIRO  
AOKI ATSUSHI  
SHIROTA KINU  
SUZUKI MARIKO  
KOIKE SHOJI

---

## (54) PIGMENT INK FOR INK JET RECORDING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide pigment ink imparting discharge stability and high head durability to a recording head.

SOLUTION: The pigment ink for ink jet recording comprises at least pigment, a dispersing agent, ethylene urea, ethylene glycol and water.

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]

Pigment ink for ink jet record characterized by including a pigment, a dispersant, an ethylene urea, ethylene glycol, and water at least.

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

#### [Field of the Invention]

This invention relates to the pigment ink for the ink jet record approach and the ink jet record which is especially suitable for the ink jet record approach of a thermal method, and gives regurgitation stability and high head endurance to a recording head (it abbreviates to "pigment ink" below).

[0002]

#### [Description of the Prior Art]

An ink jet recording method has little generating of the noise at the time of record, and has the advantage that the record image of high resolving is obtained at high speed, by using the head of high accumulation. In the ink for ink jets, as an item demanded (1) Drying [ on (2) recorded materials ] is [ giving the image of sufficient concentration, ] good, (3) Even if a blot contacts few things, (4) water, alcohol, etc. at a record image, there is no outflow of a record image, Or it excels [ that it can read enough even if it flows out (water resisting property), ] in the lightfastness of (5) record images, (6) The time of carrying out not producing blinding in the tip of a nozzle, and (7) continuation records, Un-arranging [ of a record image ], such as a blur, do not arise at the time of the recording start after prolonged neglect (regurgitation stability), (8) At the time of preservation, at the time of that ink is stable (preservation stability) and (9) use, even if it contacts the member which constitutes a record means, a problem is not caused, (10) It being required that there is no problem in a user's safety etc., and it being excellent in (11) thermal resistance by the ink jet recording method which uses heat energy further in addition to the above-mentioned demand item, and not having a bad influence on a heat energy generating means (head endurance) etc. is mentioned.

[0003]

Although various ink for ink jets exists conventionally, it is supposed as ink which realizes a high quality of printed character and preservation stability also in it that ink with a high quality of printed character and preservation stability will be realizable by combining the polyhydric alcohol chosen from the group which consists of 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, a glycerol, triethylene glycol, a polyethylene glycol, and a diethylene glycol by specific presentation as indicated by JP,06-172690,A.

[0004]

#### [Problem(s) to be Solved by the Invention]

However, in current, small drop-ization of an ink droplet progresses for high-definition-izing, and the demand on high level is progressing compared with before about the endurance of a head. Although ink-ization of a pigment was performed by the above-mentioned presentation from such a viewpoint and being evaluated [ ink / various / pigment ] about head endurance, the head endurance over the pigment ink which had condensation azo structure also especially in it was not that with which satisfaction goes.

Therefore, this invention aims at offering the pigment ink which gives regurgitation stability and high head endurance to a recording head.

[0005]

#### [Means for Solving the Problem]

The above-mentioned purpose is attained by the following this inventions. That is, the pigment ink characterized by this invention containing a pigment, a dispersant, an ethylene urea, ethylene glycol, and water at least is offered.

[0006]

the pigment ink of above-mentioned this invention — further — the mass ratio of the ethylene glycol (B) to an including [ 2-pyrrolidone ]; ethylene urea (A) is A:B=1:0.1-10,

and it is desirable that having [ the thing; pigment whose thing; dispersant whose sum total mass of an ethylene urea and ethylene glycol is 4 – 20 mass % of all ink mass is a block copolymer ]–structure of condensation azo, and a pigment are the C.I. pigment yellow 128.

[0007]

Moreover, this invention offers the ink jet record approach characterized by using the pigment ink of one of the above. As for this approach, it is desirable that it is a thermal method.

[0008]

Since ink is exposed to an elevated temperature and high pressure at the time of foaming, although a thermal ink jet recording method is made to foam in ink with the heat energy at a heater, ink is made to fly by the pressure, it is called the pigment distributed by altitude and the amount is not certain at every foaming, the pigment dispersing element which had distribution destroyed is considered to generate a little. To water, since these distributed destructive objects are poorly soluble, they cause a scorch on a heater, cause the fall of poor foaming and discharge quantity further, and shorten the life of a head.

[0009]

Distribution was very difficult for the pigment 128 which had condensation azo structure also in it, for example, C.I. pigment yellow, therefore it was difficult for it to be hard to avoid the distributed destruction at the time of foaming, and to prevent the fall of the heater life by the fall of poor foaming and discharge quantity in an old ink formula. Then, this invention persons came to complete above-mentioned this invention, as a result of inquiring wholeheartedly that this should be solved.

[0010]

About the operation which raises the endurance of a heater, although it is not certain, the distributed destructive object which deposited on the heater at the time of foaming considers that this invention persons are raising the endurance of a heater, without becoming the cause of a lifting and a scorch about remelting with the combination of the solvent in ink. Furthermore, when an acrylic polymer is used as a dispersant, in order to raise the remelting ability of the polymer in a distributed destructive object, it is further considered by combining 2-pyrrolidone with the dissolution ability of an acrylic polymer that the endurance of a heater can improve.

[0011]

[Embodiment of the Invention]

Next, the gestalt of desirable operation is mentioned and this invention is explained in more detail.

The pigment ink of this invention is characterized by including a pigment, a dispersant, an ethylene urea, ethylene glycol, and water at least. In this invention, the desirable mass ratio of the ethylene glycol (B) to an ethylene urea (A) is  $A:B=1:0.1-10$ , and it is desirable that the mass which doubled ethylene glycol with the ethylene urea is 4 – 20 mass % of all ink mass. Moreover, when 2-pyrrolidone is included, although 0.1 – 20 mass % of all ink mass can be preferably used for this 2-pyrrolidone, it is one to 10 mass % more preferably.

[0012]

As an example of the pigment which can be used by this invention, carbon black is suitably used as a pigment used for black ink. For example, furnace black, lamp black, acetylene black, They are carbon black pigments, such as channel black. For example, Laver (Raven) 7000, Laver 5750, Laver 5250, Laver 5000ULTRA, Laver 3500, Laver 2000, Laver 1500, Laver 1250, Laver 1200, Laver 1190 ULTRA-II, Laver 1170, Laver 1255 (above made in Colombia), Black PARUZU(Black Pearls) L, legal (Regal) 400R, Legal 330R, legal 660R, Mogul L (Mogul) MONAKU (Monarch) 700, MONAKU 800, MONAKU 880, MONAKU 900, MONAKU 1000, MONAKU 1100, MONAKU 1300,

MONAKU 1400, Val Quan (Valcan) XC-72R (above Cabot Corp. make), The color black (Color Black) FW1, the color black FW2, color black FW2V, The color black FW18, the color black FW200, the color black S150, the color black S160, the color black S170, the pudding tex (Printex) 35, the pudding tex U The pudding tex V, pudding tex 140U, pudding tex 140V, The special black (Special Black) 6, the special black 5, special black 4A, Commercial items, such as the special black 4 (above Degussa make), No.25, No.33, No.40, No.47, No.52, No.900, No.2300, MCF-88, and MA600, MA7, MA8, MA100 (above Mitsubishi Chemical make), What was newly prepared separately can be used.  
[0013]

As an organic pigment, specifically Toluidine red, toluidine MARUN, Insoluble azo pigment, such as Hansa Yellow, benzidine yellow, and pyrazolone red, Soluble azo pigment, such as RITORU red, helio bordeaux, pigment scarlet, and Permanent Red 2B, The derivative from vat dye, such as alizarin, an indanthrone, and thioindigo MARUN, Phthalocyanine pigment, such as a copper phthalocyanine blue and Phthalocyanine Green, The Quinacridone system pigments, such as the Quinacridone red and the Quinacridone Magenta, Perylene system pigments, such as perylene red and perylene Scarlett, isoindolinone yellow, Isoindolinone system pigments, such as isoindolinone Orange, bends imidazolone yellow, Imidazolone system pigments, such as bends imidazolone Orange and bends imidazolone red, Pyran SURON system pigments, such as pyran SURON red and pyran SURON Orange, A thioindigo system pigment, condensation azo pigment, a thioindigo system pigment, a diketopyrrolopyrrole pigment, The pigment of others, such as flavan SURON yellow, acyl amide yellow, kino FUTARON yellow, nickel azo yellow, copper azomethine yellow, a peri non orange, anthrone Orange, dianthraquinonyl red, and dioxazine violet, can be illustrated.  
[0014]

Moreover, if a Color Index (C. I.) number shows an organic pigment C. I. pigment yellow 12, 13, 14, 17, 20, 24, 74, 83, 86, 93, 97, 109, 110, 117, 120, 125, 128, 137, 138, 147, 148, 150, 151, 153, 154, 166, 168, 180, and 185, C. I. pigment Orange 16, 36, 43, 51, 55, 59, 61, and 71, C.I. pigment red 9, 48, 49, 52, 53, 57, 97, 122, 123, 149, 168, 175, 176, 177, 180, 192, 215, 216, 217, and 220, 223, 224, 226, 227, 228, 238, 240, 254, 255, 272, the C.I. pigment violet 19, 23, 29, 30, 37, 40, and 50, the C.I. pigment blues 15, 15:1, and 15:3, 15: 4, 15:6, 22, 60, 64, C.I. pigment Green 7 and 36, C.I. pigment Brown 23 and 25, and 26 grades can be illustrated. Although it can be used also except the above pigments, a thing with condensation azo structure is still more desirable also in these pigments especially, and when a Color Index (C. I.) number shows, the C.I. pigment yellow 128 is still more desirable.  
[0015]

Although anythings can be used as a dispersant of a pigment if it is water soluble resin, the thing of the range of 1,000-30,000 is [ weight average molecular weight ] desirable still more desirable, and the thing of the range of 3,000-15,000 is used preferably. As such a dispersant, specifically Styrene, a styrene derivative, Vinyl naphthalene, a vinyl naphthalene derivative, alpha, the fatty alcohol ester of beta-ethylene nature unsaturated carboxylic acid, etc., An acrylic acid, an acrylic-acid derivative, a maleic acid, a maleic-acid derivative, an itaconic acid, An itaconic-acid derivative, boletic acid, a boletic acid derivative, vinyl acetate, vinyl pyrrolidone, The block copolymer which consists of at least two or more monomers (among these, at least one hydrophilic monomer) chosen from acrylamide, its derivative, etc. or a random copolymer, graft copolymers, or these salts are mentioned. Or natural resin, such as rosin, JIERAKKU, and starch, can also be used preferably. These resin is meltable in the water solution in which the base was dissolved, and is alkali meltable mold resin.  
[0016]

Moreover, when carrying out this invention, especially a desirable dispersant is a block copolymer. Block copolymers are AB, BAB, and ABC mold structure. The block

copolymer which has the block size which was able to take the balance which has a hydrophobic block and the block of a hydrophilic property, and contributes to distributed stability is advantageous when carrying out this invention. A functional group is incorporable into a hydrophobic block (block which a coloring agent combines), and in order to improve distributed stability by it, the specific interaction between a dispersant and a coloring agent is strengthened further. It depends for the amount of a polymer on the structure of this polymer, molecular weight and other properties, and other components in pigment ink further. The weight average molecular weight of the polymer chosen when carrying out this invention is within the limits of 2,000–10,000 more preferably less than 20,000 less than 30,000.

[0017]

Moreover, the manufacture approach about these polymers is indicated in JP,05–179183,A, JP,06–136311,A, JP,07–053841,A, JP,10–87768,A, JP,11–043639,A, JP,11–236502,A, and JP,11–269418,A.

[0018]

As a typical hydrophobic monomer which can be used for a block copolymer, although there is the following monomer, it is not limited to these. Methyl methacrylate (MMA), ethyl methacrylate (EMA), Propyl methacrylate, n-butyl methacrylate (BMA or NBMA), Hexyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate (EHMA), Octyl methacrylate, lauryl methacrylate (LMA), stearyl methacrylate, Phenyl methacrylate, hydroxyl ethyl methacrylate (HEMA), Hydroxypropyl methacrylate, 2-ethoxyethyl methacrylate, A methacrylonitrile, 2-trimethylsiloxy ethyl methacrylate, Glycidyl methacrylate (GMA), p-tolyl methacrylate, SORUBIRU methacrylate, methyl acrylate, ethyl acrylate, Propylacrylate, butyl acrylate, hexyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, octyl acrylate, laurylacrylate, Stearylacrylate, phenyl acrylate, hydroxyethyl acrylate, They are hydroxypropyl acrylate, acrylonitrile, 2-trimethylsiloxy ethyl acrylate, glycidyl acrylate, p-tolyl acrylate, SORUBIRU acrylate, etc. A desirable hydrophobic monomer is the homopolymer manufactured from methyl methacrylate, butyl methacrylate, and 2-ethylhexyl methacrylate and a copolymer, or the copolymer of methyl methacrylate and butyl methacrylate.

[0019]

Moreover, as a typical hydrophilic monomer which can be used for a block copolymer, although there is the following monomer, it is not limited to these. the [ a methacrylic acid (MAA), an acrylic acid, dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA) diethylamino ethyl methacrylate and ] — 3-butylamino ethyl methacrylate, dimethylamino ethyl acrylate, diethylamino ethyl acrylate, dimethylaminopropyl methacrylamide, methacrylamide, acrylamide, dimethyl acrylamide, etc. are mentioned. The homopolymer or copolymer of a methacrylic acid, an acrylic acid, or dimethylaminoethyl methacrylate is desirable.

[0020]

or [ that the polymer containing an acid is manufactured directly ] — or it is manufactured from the blocked monomer which has the blocking radical removed after a polymerization. After removal of a blocking radical, trimethylsilyl methacrylate (TMS-MAA), trimethylsilyl acrylate, 1-butoxyethylmethacrylate, 1-ethoxyethyl methacrylate, 1-butoxy ethyl acrylate, 1-ethoxyethyl acrylate, 2-tetrahydropyranyl acrylate, and 2-tetrahydropiranyl methacrylate are mentioned as an example of the blocked monomer which produces an acrylic-acid radical or a methacrylic-acid radical.

[0021]

the content of the dispersant of a block-copolymer mold — a pigment — receiving — 20 mass % — it comes out more than 50 mass % comparatively preferably, and is used. Moreover, the total amount of the amount of dispersants in ink is used in the range of 0.1 – 25 mass %, and is 0.1 to 8 mass % preferably. When the content of a polymerization dispersant is higher than this range, it becomes difficult to maintain

desired ink viscosity. Distributed stability receives a bad influence, when enough polymers exist.

[0022]

A pigment can also be microencapsulated, although it is desirable to use a block copolymer as a dispersant in this invention as described above. As the approach of microencapsulation of the pigment used in the pigment ink of this invention, a chemical process, a physical process, the physicochemical approach, a mechanical process, etc. are conventionally mentioned as a well-known approach.

[0023]

As a main approach,

(1) Interfacial polymerization ... How to dissolve separately two sorts of monomers, or two sorts of reactants in the dispersed phase and the continuous phase, to make both matter react in both interface, and to make wall membrane form,

(2) in-situ polymerization method ... The monomer of a liquid or a gas, a catalyst, or method of supplying two sorts of reactant matter from one of the continuous phase nuclear particle sides, making a reaction cause, and making wall membrane form,

(3) Hardening-among liquid coat method ... How to insolubilize the drop of the polymer solution containing a heart matter particle in liquid with a curing agent etc., and form wall membrane,

[0024]

(4) coacervation (phase separation) — law ... how to make the polymer solution which is distributing the heart matter particle divide into the high coacervate (dense phase) and the high lean phase of giant-molecule concentration, and to make wall membrane form,

(5) Liquid drying ... How to make wall membrane form by removing gradually the medium which prepares the liquid which distributed the heart matter in the solution of the wall membrane matter, puts in dispersion liquid into the liquid with which the continuous phase of these dispersion liquid does not mix, considers as a compound emulsion, and is dissolving the wall membrane matter,

(6) Fusion distribution cooling method ... How to use the wall membrane matter which fuses liquefied and is solidified in ordinary temperature if it heats, to carry out the heating liquefaction of this matter, to distribute a heart matter particle in it, to make it into a detailed particle, to cool, and to make wall membrane form,

(7) Suspension-among mind coating ... How to carry out spraying mixing of the coating liquid of the wall membrane matter, and to make wall membrane form, suspending the heart matter particle of fine particles in mind, and making it float in an air current with the fluid bed,

(8) Spray drying process ... How to spray a capsulation undiluted solution, to contact this to hot blast, to carry out evaporation desiccation of the volatile matter, and to make wall membrane form,

\*\* is mentioned.

When using for an ink jet application especially, it is still more desirable to use the \*\*\*\* method or phase inversion method for being suitable for the purpose which obtains a still more detailed and uniform microcapsule pigment.

[0025]

The \*\*\*\* method is neutralized as a basic compound is also in all the anionic all [ a part or ] of anionic radical content organic high molecular compounds. An organic pigment or carbon black, The water cake obtained by the process which consists of a process kneaded in an aqueous medium, and a process which pH is carried out to an acid compound being at neutrality or acidity, and anionic radical content organic high molecular compounds are deposited (\*\*\*\*), and fixes to a pigment It is the approach of acquiring by neutralizing all the anionic all [ a part or ] using a basic compound. By doing in this way, the aqueous dispersion liquid containing the detailed anionic

microencapsulation pigment of a high pigment content can be manufactured.

[0026]

A phase inversion method makes a mixture with a composite with the anionic organic high molecular compounds which have self-dispersion power or dissolution ability to water, an organic pigment, or carbon black, complex, an organic pigment or carbon black, a curing agent, and an anionic organic high molecular compound an organic solvent phase, throws water into this organic solvent phase, or supplies this organic solvent phase underwater, and is the approach of changing self-distribution (phase inversion emulsification). In the describing [ above ] phase inversion method, even if it makes the vehicle and additive for ink mix into an organic solvent phase and manufactures, it is satisfactory in any way. If it says from the ability of the dispersion liquid for direct ink to be manufactured especially, will make it more more desirable to mix the vehicle for ink.

[0027]

Moreover, as a solvent used in the case of microencapsulation, the solvent of chlorinated-hydrocarbon systems, such as ester systems, such as aromatic hydrocarbon systems, such as alkyl alcoholic systems, such as a methanol, ethanol, propanol, and a butanol, benzole, a toluol, and a xylol, methyl acetate, ethyl acetate, and butyl acetate, chloroform, and an ethylene dichloride, an acetone, dioxane, and a cellosolve system etc. is used.

[0028]

The ingredient of the capsule of a microcapsule A polyamide, polyurethane, Polyester, poly urea, an epoxy resin, a polycarbonate, a urea-resin, Melamine resin, phenol resin, silicone resin, polysaccharide, gelatin, Gum arabic, a dextran, GAZEIN, protein, natural rubber, carboxy polymethylene, Polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyrrolidone, polyvinyl acetate, a polyvinyl chloride, A polyvinylidene chloride, a cellulose, ethyl cellulose, methyl cellulose, A nitrocellulose, hydroxyethyl cellulose, cellulose acetate, The polymer or copolymer of polyethylene, polystyrene, nylon, and an acrylic acid (meta), The polymer of acrylic ester or a copolymer, an acrylic-acid (meta)-(meta) acrylic ester copolymer, (Meta) A styrene-(meta) acrylic-acid copolymer, a styrene-maleic-acid copolymer, sodium alginate, a fatty acid, paraffin, yellow bees wax, a water low, hardening beef tallow, a cull navarho, albumin, etc. are used. It is desirable to use the organic high molecular compound which has anionic radicals, such as a carboxylic-acid radical or a sulfonic group, also especially in these.

[0029]

It is in especially the above. In interfacial polymerization, polyester, nylon, polyurethane, a polyvinyl pyrrolidone, an epoxy resin, silicone resin, etc. by;in-situ polymerization method The polymer of acrylic ester or a copolymer, an acrylic-acid (meta)-(meta) acrylic ester copolymer, (Meta) A styrene-(meta) acrylic-acid copolymer, a polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, a polyamide, etc. by the hardening-in; liquid method Sodium alginate, polyvinyl alcohol, gelatin, albumin, an epoxy resin, etc. have desirable combination, such as gelatin, celluloses, and casein, by the; coacervation method.

[0030]

It is obtained by neutralizing in this, the anionic radical in the organic high molecular compounds which have an anionic radical like a carboxyl group, a sulfonic group, and a phosphonic acid radical using alkali-metal hydroxides, such as ammonia, an organic amine like triethylamine, a sodium hydroxide and a potassium hydroxide, and a lithium hydroxide, for example, if an anionic organic high molecular compound is further stated to a detail, and what the self-dispersion power or dissolution ability to water was given by this neutralization is mentioned. Especially desirable self-dispersion power or dissolution ability is the thing of the form of being a base, with making the carboxyl group in the organic high molecular compounds which have a carboxyl group neutralize.



In these anionic radical content organic high molecular compounds, you may have two or more sorts of these anionic radicals.

[0031]

As organic high molecular compounds which have such an anionic radical That what is necessary is just what can give the self-dispersion power to water, and dissolution ability by neutralizing an anionic radical For example, polyvinyl system resin, polyester system resin, an amino resin, acrylic resin, It is epoxy system resin, polyurethane system resin, polyether system resin, polyamide system resin, unsaturated polyester system resin, phenol system resin, silicone system resin, fluorine system high molecular compounds, or such mixture, and the resin which has an anionic radical is mentioned.

[0032]

Acrylic resin is desirable also in the organic high molecular compounds which have the above-mentioned anionic radical, and especially the thing that contains an acrylic acid and/or a methacrylic acid, and the alkyl ester and/or its hydroxyalkyl ester as an indispensable component, and contains styrene as occasion demands further is desirable. Moreover, as for the amount, it is desirable that it is more than 10 mass % to an organic pigment or carbon black, and it is 20 to 50 mass % more preferably. It is because another problem that become or an organic pigment or carbon black becomes [ sufficient dispersibility of a pigment or the scratch-proof nature of an image ] is hard to be obtained that it is hard to distribute minutely enough may be produced under in 20 mass %.

[0033]

Although the aquosity medium contained in the pigment ink of this invention consists of a mixed solvent (aquosity medium) of water and a water-soluble organic solvent, as a water-soluble organic solvent, especially the thing that has the desiccation prevention effectiveness of ink is desirable, and, as for water, it is desirable to use not the common water containing various ion but deionized water.

[0034]

In this invention, as a water-soluble organic solvent which can be further used in addition to an ethylene urea and ethylene glycol Specifically For example, amides; acetones, such as dimethylformamide and dimethylacetamide, Ketones or keto alcohol, such as diacetone alcohol; A tetrahydrofuran, Ether, such as dioxane; A diethylene glycol, triethylene glycol, Tetraethylene glycol, dipropylene glycol, tripropylene glycol, Oxyethylene or oxypropylene copolymers, such as a polyethylene glycol and a polypropylene glycol; Ethylene glycol, Propylene glycol, a trimethylene glycol, triethylene glycol, The alkylene glycol; glycerol with which alkylene groups, such as 1, 2, and 6-hexane triol, contain 2-6 carbon atoms; The ethylene glycol monomethyl (or ethyl) ether, Low-grade alkyl ether, such as the diethylene-glycol monomethyl (or ethyl) ether and the triethylene glycol monomethyl (or ethyl) ether; The triethylene glycol dimethyl (or ethyl) ether, Low-grade dialkyl ether of polyhydric alcohol, such as the tetraethylene glycol dimethyl (or ethyl) ether; Monoethanolamine, Alkanolamines, such as diethanolamine and triethanolamine; a sulfolane, a N-methyl-2-pyrrolidone, 2-pyrrolidone, 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, etc. are mentioned.

[0035]

Although especially the content of a water-soluble organic solvent which is contained in the pigment ink of this invention and which was described above is not limited, it is the range of 3 - 50 mass % preferably to all ink mass. Moreover, the content of the water contained in pigment ink is the range of 50 - 95 mass % preferably to all ink mass. Moreover, the pigment ink of this invention can add a viscosity controlling agent, a defoaming agent, antiseptics, an antifungal agent, a surfactant, an antioxidant, etc. as an additive if needed other than the above-mentioned component, in order to consider as the ink which has a desired physical-properties value. As for selection of a

surfactant, it is desirable to determine that the surface tension of ink will become 30 or more mN/m.

[0036]

[Example]

Next, an example and the example of a comparison are given and this invention is explained still more concretely. In addition, as long as there is no notice especially, there are mass criteria among a sentence with the "section" or "%."

[Preparation of a block-copolymer mold dispersant]

The flask of 12l. capacity was equipped with mechanical agitator and N<sub>2</sub> gas inlet, the drying test tubing outlet, and the additional funnel. This flask was further filled up with 3750g of 7.4g of para xylene for the tetrahydrofuran (THF). 3.0ml of 1.0M solutions which come to add tetrabutylammonium m-chloro benzoate to an acetonitrile as a catalyst was added. 291.1g (1.25M) was poured in for 1 and 1-screw (trimethyl SHIROKISHIN)-2-methylpropene as an initiator. Feed I [1.0M 3.0ml of tetrabutylammonium m-chloro benzoate content acetonitrile solutions] was started, and it added over 180 minutes. Feed II [trimethylsilyl methacrylate 1975g (12.5M)] was started in 0.0 minutes, and it added over 35 minutes. Feed II was completed after 100-minute progress [the monomer exceeding 99% reacted]. Feed III [benzyl methacrylate 2860g (16.3M)] was started, and it added over 30 minutes.

[0037]

As of 400 minutes, the 720g methanol was added in the above-mentioned solution, and distillation was begun further. The 1764g ingredient was removed in the 1st step of distillation. Next, more methanol 304g was added, by distillation, the solvent was removed completely, the potassium-hydroxide water solution neutralized further, it diluted with ion exchange water, and homogeneous 50% polymer water solution of concentration was created.

[0038]

[Preparation of a pigment dispersing element]

260g was mixed and the above-mentioned polymer solution was mechanically agitated [ 140g and the C.I. pigment yellow 128 ] for 100g and ion exchange water for 0.5 hours. Subsequently, the micro fluidizer was used and this mixture was processed by letting it pass 5 times in an interaction chamber under about 10,000 fluid pressure psi(s) (about 700kg/cm<sup>2</sup>). Furthermore, by carrying out centrifugal separation processing (for 12,000rpm and 20 minutes) of the dispersion liquid obtained above, the big and rough particle was removed and it considered as pigment dispersion liquid -1. The pigment concentration was [ the dispersant concentration of the obtained pigment dispersion liquid -1 ] 7.5% 10%.

[0039]

(Examples 1-8)

Distilled water was further mixed so that the sum total might become the 100 sections in an amount as the compound of the 50 sections and others shows pigment dispersion liquid -1 in the following table 1, after agitating enough and dissolving, pressure filtration was carried out in the pore size 2.5micrometer microfilter (Fuji Photo Film make), and the pigment ink of the yellow color of 5% of pigment concentration was prepared.

[0040]

(Examples 1-2 of a comparison)

like the example, distilled water be further mixed so that the sum total might become the 100 sections in an amount as the compound of the 50 sections and others show pigment dispersion liquid -1 in the following table 1 (the numeric value of front Naka show the number of the "sections"), after agitate enough and dissolve, pressure filtration be carried out in the pore size 2.5micrometer microfilter (Fuji Photo Film make), and the pigment ink of the yellow color of 5% of pigment concentration be

prepared.

[0041]

By giving the heat energy [ ink / of the example acquired as mentioned above and the example of a comparison / pigment ] according to a record signal, it applied to the ink jet color recording device which has the on-demand mold recording head which makes ink breathe out, and regurgitation stability and head durability test were performed.

[0042]

表 1 - 1

	エチレン尿素	エチレン グリコール	ジエチレン グリコール	トリエチレン グリコール
実施例 1	0.5	3.5	—	—
実施例 2	3.5	0.5	—	—
実施例 3	10	5	—	—
実施例 4	10	12	—	—
実施例 5	2	18	—	—
実施例 6	18	2	—	—
実施例 7	1	1	—	—
実施例 8	20	5	—	—
比較例 1	10	—	5	—
比較例 2	10	—	—	5

[0043]

表1-2

	グリセリン	2-ピロリドン	ポリオキシエチレン セチルエーテル (EO 20)	アセチレノール EH
実施例 1	5	5	0.5	0.5
実施例 2	5	5	0.5	0.5
実施例 3	5	5	0.5	0.5
実施例 4	5	5	0.5	0.5
実施例 5	5	5	0.5	0.5
実施例 6	5	5	0.5	0.5
実施例 7	5	5	0.5	0.5
実施例 8	5	5	0.5	0.5
比較例 1	5	5	0.5	0.5
比較例 2	5	5	0.5	0.5

[0044]

Each evaluation was performed by the following approaches.

## (1) Regurgitation stability

Dispersion in the regurgitation rate of various ink was judged on the same conditions as the head drive conditions printed by the printer using the head evaluation equipment CANVAS for the Canon ink jet record, and the print head for Canon printer BJJ-8500.

O : less than 1 m/s.

O : less than 1-2 m/s.

\*\* : Less than [ 2-4 m/s ].

x : More than 4 m/s

[0045]

## (2) Head endurance

After repeating the regurgitation 1x108 times using the print head for Canon printer BJJ-8500, the following criteria estimated the heater front face.

O : there is no deposit on a heater.

O : there is a deposit on a heater slightly.

\*\* : Some deposits are on a heater.

x : There is a deposit on a heater so much.

Each result was shown in Table 2.

[0046]

表 2：評価結果

	吐出安定性	ヘッド耐久性
実施例 1	○	○
実施例 2	○	○
実施例 3	◎	◎
実施例 4	◎	◎
実施例 5	○	○
実施例 6	○	○
実施例 7	△	△
実施例 8	△	△
比較例 1	△	×
比較例 2	△	×

[0047]

[Effect of the Invention]

According to this invention, regurgitation stability and high head endurance can be given to a recording head like by using the pigment ink for ink jet record characterized by the thing which were explained above, and which is included for a pigment, a dispersant, an ethylene urea, ethylene glycol, and water at least.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-59799

(P2004-59799A)

(43) 公開日 平成16年2月26日(2004.2.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C O 9 D 11/00	C O 9 D 11/00	2 C O 5 6
B 4 1 J 2/01	B 4 1 M 5/00 E	2 H O 8 6
B 4 1 M 5/00	B 4 1 J 3/04 I O 1 Y	4 J O 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2002-221729 (P2002-221729)	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成14年7月30日 (2002.7.30)	(74) 代理人	100077698 弁理士 吉田 勝広
		(74) 代理人	100098707 弁理士 近藤 利英子
		(72) 発明者	高山 日出樹 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ ヤノン株式会社内
		(72) 発明者	仁藤 康弘 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ ヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用顔料インク

(57) 【要約】

【課題】 記録ヘッドに吐出安定性及び高いヘッド耐久性を与える顔料インクを提供すること。

【解決手段】 少なくとも顔料、分散剤、エチレン尿素、エチレングリコール及び水を含むことを特徴とする顔料インク。

【選択図】 なし

(2)

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

少なくとも顔料、分散剤、エチレン尿素、エチレングリコール及び水を含むことを特徴とするインクジェット記録用顔料インク。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、インクジェット記録方法、とりわけサーマル方式のインクジェット記録方法に適し、記録ヘッドに吐出安定性及び高いヘッド耐久性を与えるインクジェット記録用顔料インク（以下「顔料インク」と略す）に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

インクジェット記録方式は、記録時の騒音の発生が少なく、高集積のヘッドを使用することにより、高解像の記録画像が高速で得られるという利点を有している。インクジェット用インクにおいて、要求される項目としては、（１）十分な濃度の画像を与えること、（２）被記録材上での乾燥性が良いこと、（３）記録画像に滲みが少ないこと、（４）水、アルコール等と接触しても記録画像の流れ出しがないこと、又は流れ出しても十分判読可能なこと（耐水性）、（５）記録画像の耐光性に優れること、（６）ノズル先端での目詰まりを生じないこと、（７）連続記録したときや、長時間放置後の記録開始時、記録画像のかすれ等の不都合が生じないこと（吐出安定性）、（８）保存時、インクが安定であること（保存安定性）、（９）使用時、記録手段を構成する部材と接触しても問題を起ささないこと、（１０）使用者の安全性に問題のないこと、等が要求され、更に熱エネルギーを利用するインクジェット記録方式では上記要求項目に加えて、（１１）耐熱性に優れ、且つ熱エネルギー発生手段に悪影響を与えないこと（ヘッド耐久性）等が挙げられる。

## 【0003】

従来、様々なインクジェット用インクが存在するが、その中でも高い印字品質や保存安定性を実現するインクとして、特開平06-172690号公報に開示されているように、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンとグリセリン、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール及びジエチレングリコールからなる群から選択される多価アルコールを特定組成で組み合わせることで、高い印字品質及び保存安定性を有したインクが実現できるとされている。

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、現在では、高画質化のためにインク滴の小液滴化が進み、ヘッドの耐久性に関して以前に比べ高いレベルでの要求が進んでいる。このような観点から上記の組成で顔料のインク化を行い、種々の顔料インクについてヘッド耐久性について評価を行なったが、そのなかでも特に縮合アゾ構造を持った顔料インクに対してのヘッド耐久性は満足行くものではなかった。

従って、本発明は、記録ヘッドに吐出安定性及び高いヘッド耐久性を与える顔料インクを提供することを目的とする。

## 【0005】

## 【課題を解決するための手段】

上記目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、少なくとも顔料、分散剤、エチレン尿素、エチレングリコール及び水を含むことを特徴とする顔料インクを提供する。

## 【0006】

上記本発明の顔料インクは、更に2-ピロリドンを含むこと；エチレン尿素（A）に対するエチレングリコール（B）の質量比が、 $A:B=1:0.1\sim 10$ であり、エチレン尿素とエチレングリコールとの合計質量が、インク全質量の4～20質量%であること；分散剤が、ブロック共重合体であること；顔料が、縮合アゾの構造を有すること；及び顔料

(3)

が、C. I. ピグメントイエロー128であることが好ましい。

【0007】

また、本発明は、上記何れかの顔料インクを用いることを特徴とするインクジェット記録方法を提供する。該方法は、サーマル方式であることが好ましい。

【0008】

サーマルインクジェット記録方式は、ヒーターによる熱エネルギーでインクを発泡させ、その圧力でインクを飛翔させるものであるが、発泡時にインクは高温且つ高圧にさらされるため、高度に分散された顔料といえども、発泡のたびに、その量は定かではないが、分散を破壊された顔料分散体が若干発生すると考えられる。これらの分散破壊物は水に対して難溶性であるため、ヒーター上のコゲの原因となり、更には発泡不良や吐出量の低下を引き起こし、ヘッドの寿命を短くする。

【0009】

その中でも、縮合アゾ構造をもった顔料、例えば、C. I. ピグメントイエロー128は、分散が非常に難しく、そのため発泡時の分散破壊は避けがたく、これまでのインク処方では発泡不良や吐出量の低下によるヒーター寿命の低下を防ぐことは難しかった。そこで、本発明者らは、これを解決すべく鋭意検討を行なった結果、上記本発明を完成するに至った。

【0010】

ヒーターの耐久性を向上させる作用に関しては、定かではないが、本発明者らは、発泡時にヒーター上に析出した分散破壊物が、インク中の溶剤の組み合わせにより再溶解を起こし、コゲの原因とならずにヒーターの耐久性を向上させていると考えている。また、更にアクリル系ポリマーを分散剤として使用した場合、分散破壊物中のポリマーの再溶解能を向上させるため、アクリル系ポリマーの溶解能がある2-ピロリドンを組み合わせることで、更にヒーターの耐久性を向上できると考えている。

【0011】

【発明の実施の形態】

次に好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

本発明の顔料インクは、少なくとも顔料、分散剤、エチレン尿素、エチレングリコール及び水を含むことを特徴としている。本発明において、エチレン尿素(A)に対するエチレングリコール(B)の好ましい質量比はA:B=1:0.1~10であり、エチレン尿素とエチレングリコールを合わせた質量が、インク全質量の4~20質量%であることが好ましい。また、2-ピロリドンを含む場合には、該2-ピロリドンは、好ましくはインク全質量の0.1~20質量%を使用することができるが、より好ましくは1~10質量%である。

【0012】

本発明で使用できる顔料の例としては、黒色インクに使用される顔料としてはカーボンブラックが好適に使用される。例えば、ファーンズブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック顔料であり、例えば、レイヴァン(Raven)7000、レイヴァン5750、レイヴァン5250、レイヴァン5000ULTRA、レイヴァン3500、レイヴァン2000、レイヴァン1500、レイヴァン1250、レイヴァン1200、レイヴァン1190ULTRA-II、レイヴァン1170、レイヴァン1255(以上コロンビア社製)、ブラックパールズ(Black Pearls)L、リーガル(Regal)400R、リーガル330R、リーガル660R、モウグル(Mogul)L、モナク(Monarch)700、モナク800、モナク880、モナク900、モナク1000、モナク1100、モナク1300、モナク1400、ヴァルカン(Valcan)XC-72R(以上キャボット社製)、カラーブラック(Color Black)FW1、カラーブラックFW2、カラーブラックFW2V、カラーブラックFW18、カラーブラックFW200、カラーブラックS150、カラーブラックS160、カラーブラックS170、プリンテックス(Printex)35、プリンテックスU、プリンテックスV、プリンテックス140U、プリンテックス



(4)

140V、スペシャルブラック (Special Black) 6、スペシャルブラック5、スペシャルブラック4A、スペシャルブラック4 (以上デグッサ社製)、No. 25、No. 33、No. 40、No. 47、No. 52、No. 900、No. 2300、MCF-88、MA600、MA7、MA8、MA100 (以上三菱化学社製) 等の市販品や、別途新たに調製されたものも使用することができる。

## 【0013】

有機顔料として具体的には、トルイジンレッド、トルイジンマルーン、ハンザエロー、ベンジジンエロー、ピラゾロンレッド等の不溶性アゾ顔料、リトールレッド、ヘリオボルドー、ピグメントスカーレット、パーマネントレッド2B等の溶性アゾ顔料、アリザリン、インダントロン、チオインジゴマルーン等の建築染料からの誘導体、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等のフタロシアニン系顔料、キナクリドンレッド、キナクリドンマゼンタ等のキナクリドン系顔料、ペリレンレッド、ペリレンスカーレット等のペリレン系顔料、イソインドリノンエロー、イソインドリノンオレンジ等のイソインドリノン系顔料、ベンズイミダゾロンエロー、ベンズイミダゾロンオレンジ、ベンズイミダゾロンレッド等のイミダゾロン系顔料、ピランスロンレッド、ピランスロンオレンジ等のピランスロン系顔料、チオインジゴ系顔料、縮合アゾ系顔料、チオインジゴ系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、フラバンスロンエロー、アシルアミドエロー、キノフタロンエロー、ニッケルアゾエロー、銅アゾメチンエロー、ペリノンオレンジ、アンスロンオレンジ、ジアンスラキノニルレッド、ジオキサジンバイオレット等のその他の顔料が例示できる。

## 【0014】

また、有機顔料を、カラーインデックス (C. I.) ナンバーにて示すと、C. I. ピグメントイエロー12、13、14、17、20、24、74、83、86、93、97、109、110、117、120、125、128、137、138、147、148、150、151、153、154、166、168、180、185、C. I. ピグメントオレンジ16、36、43、51、55、59、61、71、C. I. ピグメントレッド9、48、49、52、53、57、97、122、123、149、168、175、176、177、180、192、215、216、217、220、223、224、226、227、228、238、240、254、255、272、C. I. ピグメントバイオレット19、23、29、30、37、40、50、C. I. ピグメントブルー15、15:1、15:3、15:4、15:6、22、60、64、C. I. ピグメントグリーン7、36、C. I. ピグメントブラウン23、25、26等が例示できる。上記のような顔料以外でも使用することができるが、特に、これらの顔料の中でも、縮合アゾ構造を持ったものが更に好ましく、カラーインデックス (C. I.) ナンバーにて示すと、C. I. ピグメントイエロー128が更に好ましい。

## 【0015】

顔料の分散剤としては、水溶性樹脂ならどのようなものでも使用することができるが、重量平均分子量が1,000~30,000の範囲のものが好ましく、更に好ましくは3,000~15,000の範囲のものが好ましく使用される。このような分散剤として、具体的には、スチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸の脂肪族アルコールエステル等、アクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸、フマル酸誘導体、酢酸ビニル、ビニルピロリドン、アクリルアミド、及びその誘導体等から選ばれた少なくとも2つ以上の単量体 (このうち少なくとも1つは親水性単量体) からなるブロック共重合体、或いはランダム共重合体、グラフト共重合体、又はこれらの塩等が挙げられる。或いは、ロジン、ジェラック、デンプン等の天然樹脂も好ましく使用することができる。これらの樹脂は、塩基を溶解させた水溶液に可溶であり、アルカリ可溶型樹脂である。

## 【0016】

また、本発明を実施する上で特に好ましい分散剤は、ブロック共重合体である。ブロック共重合体は、AB、BAB、及びABC型構造である。疎水性のブロックと親水性のブロ

(5)

ックとを有し、また、分散安定性に貢献する均衡のとれたブロックサイズを有するブロック共重合体は、本発明を実施する上で有利である。官能基を疎水性ブロック（着色剤が結合するブロック）に組み込むことができ、それによって分散安定性を改善するために分散剤と着色剤との間の特異的相互作用をよりいっそう強化される。重合体の量は、該重合体の構造、分子量、及び他の特性、更に顔料インク中の他の成分に依存する。本発明を実施する上で選択される重合体の重量平均分子量は、30,000未満、好ましくは20,000未満、より好ましくは2,000～10,000の範囲内である。

【0017】

また、これらの重合体についての製造方法は、特開平05-179183号公報、特開平06-136311号公報、特開平07-053841号公報、特開平10-87768号公報、特開平11-043639号公報、特開平11-236502号公報、特開平11-269418号公報において開示されている。

【0018】

ブロック共重合体に用いることができる代表的な疎水性モノマーとしては、次のモノマーがあるが、これらに限定されるものではない。メチルメタクリレート（MMA）、エチルメタクリレート（EMA）、プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート（BMA又はNBMA）、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート（EHMA）、オクチルメタクリレート、ラウリルメタクリレート（LMA）、ステアリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA）、ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、メタクリロニトリル、2-トリメチルシロキシエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート（GMA）、*p*-トリルメタクリレート、ソルビルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、フェニルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、アクリロニトリル、2-トリメチルシロキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、*p*-トリルアクリレート及びソルビルアクリレート等である。好ましい疎水性モノマーはメチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートから製造されたホモポリマー及びコポリマー又はメチルメタクリレートとブチルメタクリレートとのコポリマーである。

【0019】

また、ブロック共重合体に用いることができる代表的な親水性モノマーとしては、次のモノマーがあるが、これらに限定されるものではない。メタクリル酸（MAA）、アクリル酸、ジメチルアミノエチルメタクリレート（DMAEMA）、ジエチルアミノエチルメタクリレート、第3-ブチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、メタクリルアミド、アクリルアミド及びジメチルアクリルアミド等が挙げられる。メタクリル酸、アクリル酸又はジメチルアミノエチルメタアクリレートのホモポリマー又はコポリマーが好ましい。

【0020】

酸を含有するポリマーは直接製造されるか又は重合後除去されるブロッキング基を有するブロックされたモノマーから製造される。ブロッキング基の除去後に、アクリル酸基又はメタクリル酸基を生ずるブロックされたモノマーの例としては、トリメチルシリルメタクリレート（TMS-MAA）、トリメチルシリルアクリレート、1-ブトキシエチルメタクリレート、1-エトキシエチルメタクリレート、1-ブトキシエチルアクリレート、1-エトキシエチルアクリレート、2-テトラヒドロピラニルアクリレート及び2-テトラヒドロピラニルメタクリレートが挙げられる。

【0021】

ブロック共重合体型の分散剤の含有量は、顔料に対して20質量%、好ましくは50質量%以上の割合で使用される。また、インク中の分散剤量の総量は0.1～25質量%の範

(6)

囲で使用され、好ましくは0.1～8質量%である。もし、重合分散剤の含有量がこの範囲よりも高い場合、所望のインク粘度を維持するのが困難となる。分散安定性は、十分な重合体が存在する場合、悪影響を受ける。

## 【0022】

上記したように、本発明においては分散剤としてブロック共重合体を用いることが好ましいが、顔料をマイクロカプセル化することもできる。本発明の顔料インクで使用する顔料のマイクロカプセル化の方法としては、従来公知の方法として化学的製法、物理的製法、物理化学的方法及び機械的製法等が挙げられる。

## 【0023】

主たる方法としては、

(1) 界面重合法・・・2種のモノマー若しくは2種の反応物を分散相と連続相に別々に溶解しておき、両者の界面において両物質を反応させて壁膜を形成させる方法、

(2) *in-situ* 重合法・・・液体又は気体のモノマーと触媒、若しくは反応性の物質2種を連続相核粒子側のどちらか一方から供給して反応を起こさせ壁膜を形成させる方法、

(3) 液中硬化被膜法・・・芯物質粒子を含む高分子溶液の滴を硬化剤等により、液中で不溶化して壁膜を形成する方法、

## 【0024】

(4) コアセルベーション(相分離)法・・・芯物質粒子を分散している高分子溶液を高分子濃度の高いコアセルベート(濃厚相)と希薄相に分離させ、壁膜を形成させる方法、

(5) 液中乾燥法・・・芯物質を壁膜物質の溶液に分散した液を調製し、この分散液の連続相が混和しない液中に分散液を入れて、複合エマルジョンとし、壁膜物質を溶解している媒質を徐々に除くことで壁膜を形成させる方法、

(6) 融解分散冷却法・・・加熱すると液状に溶融し常温では固化する壁膜物質を利用し、この物質を加熱液化し、その中に芯物質粒子を分散し、それを微細な粒子にして冷却し、壁膜を形成させる方法、

(7) 気中懸濁被覆法・・・粉体の芯物質粒子を流動床によって気中に懸濁し、気流中に浮遊させながら、壁膜物質のコーティング液を噴霧混合させて、壁膜を形成させる方法、

(8) スプレードライニング法・・・カプセル化原液を噴霧してこれを熱風と接触させ、揮発分を蒸発乾燥させ壁膜を形成させる方法、

等が挙げられる。

特に、インクジェット用途に用いる場合には、更に微細で且つ均一なマイクロカプセル顔料を得る目的に適している酸析法又は転相法を利用することが更に好ましい。

## 【0025】

酸析法は、アニオン性基含有有機高分子化合物類のアニオン性基の一部又はすべてを塩基性化合物でもって中和し、有機顔料又はカーボンブラックと、水性媒体中で混練する工程、及び酸性化合物でもってpHを中性又は酸性にしてアニオン性基含有有機高分子化合物類を析出(酸析)させて顔料に固着する工程とからなる製法によって得られる含水ケーキを、塩基性化合物を用いてアニオン性基の一部又はすべてを中和させることにより得る方法である。このようにすることによって、微細で高顔料分のアニオン性マイクロカプセル化顔料を含有する水性分散液を製造することができる。

## 【0026】

転相法は、水に対して自己分散能又は溶解能を有するアニオン性有機高分子化合物類と有機顔料又はカーボンブラックとの複合物又は複合体、或いは有機顔料又はカーボンブラックと硬化剤及びアニオン性有機高分子化合物との混合体を有機溶媒相とし、該有機溶媒相に水を投入するか、或いは、水中に該有機溶媒相を投入して、自己分散(転相乳)化する方法である。上記転相法において、有機溶媒相中に、インク用のピヒクルや添加剤を混入させて製造しても何等問題はない。特に、直接インク用の分散液を製造できることからいえば、インク用のピヒクルを混入させる方がより好ましい。

## 【0027】

(7)

また、マイクロカプセル化の際に用いられる溶剤としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルキルアルコール系、ベンゾール、トルオール、キシロール等の芳香族炭化水素系、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系、クロロホルム、二塩化エチレン等の塩素化炭化水素系、アセトン、ジオキサン、セロソルブ系の溶剤等が用いられる。

## 【0028】

マイクロカプセルのカプセルの材料は、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、ポリウレア、エポキシ樹脂、ポリカーボネイト、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、多糖類、ゼラチン、アラビアゴム、デキストラン、ガゼイン、タンパク質、天然ゴム、カルボキシポリメチレン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、セルロース、エチルセルロース、メチルセルロース、ニトロセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、酢酸セルロース、ポリエチレン、ポリスチレン、ナイロン、(メタ)アクリル酸の重合体又は共重合体、(メタ)アクリル酸エステルの重合体又は共重合体、(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、アルギン酸ソーダ、脂肪酸、パラフィン、ミツロウ、水ロウ、硬化牛脂、カルナバロウ、アルブミン等が用いられる。これらの中でも特にカルボン酸基又はスルホン酸基等のアニオン性基を有する有機高分子化合物を使用することが好ましい。

## 【0029】

特に上記の中で界面重合法では、ポリエステル、ナイロン、ポリウレタン、ポリビニルピロリドン、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂等が；in-situ重合法では、(メタ)アクリル酸エステルの重合体又は共重合体、(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド等が；液中硬化法では、アルギン酸ソーダ、ポリビニルアルコール、ゼラチン、アルブミン、エポキシ樹脂等が；コアセルベーション法では、ゼラチン、セルロース類、カゼイン等の組合せが好ましい。

## 【0030】

この中で、アニオン性有機高分子化合物について更に詳細に述べると、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン酸基の如きアニオン性基を有する有機高分子化合物類中のアニオン性基を、アンモニアやトリエチルアミンの如き有機アミンや水酸化ナトリウム、水酸化カリウムや水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物を用いて中和することによって得られるものであって、この中和により水に対する自己分散能又は溶解能が付与されたものが挙げられる。特に望ましい自己分散能又は溶解能は、カルボキシル基を有する有機高分子化合物類中のカルボキシル基を、塩基で以て中和せしめるという形のものである。これらアニオン性基含有有機高分子化合物類中には、これらのアニオン性基を2種以上有していてもよい。

## 【0031】

そのようなアニオン性基を有する有機高分子化合物類としては、アニオン性基を中和することにより、水に対する自己分散能や溶解能を付与することのできるものであればよく、例えば、ポリビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、アミノ系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリアミド系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、フェノール系樹脂、シリコーン系樹脂、フッ素系高分子化合物、或いはこれらの混合物等であって、アニオン性基を有する樹脂等が挙げられる。

## 【0032】

上記アニオン性基を有する有機高分子化合物類の中でもアクリル系樹脂が好ましく、必須成分としてアクリル酸及び／又はメタクリル酸と、そのアルキルエステル及び／又はそのヒドロキシアルキルエステルとを含有し、更に必要によりスチレンを含有しているものが特に好ましい。また、その量は、有機顔料又はカーボンブラックに対して10質量%以上であることが好ましく、より好ましくは20～50質量%である。何故ならば20質量%未満では顔料の十分な分散性や画像の耐擦過性が得られにくくなったり、有機顔料又はカ

(8)

ーボンブラックが十分に微細に分散されづらくなるといった別な問題を生じる可能性があるからである。

## 【0033】

本発明の顔料インクに含まれる水性媒体は、水と水溶性有機溶剤との混合溶媒（水性媒体）からなるが、水溶性有機溶剤としては、インクの乾燥防止効果を有するものが特に好ましく、また、水は、種々のイオンを含有する一般の水ではなく、脱イオン水を使用することが望ましい。

## 【0034】

本発明において、エチレン尿素及びエチレングリコール以外に更に使用できる水溶性有機溶剤としては、具体的には、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のオキシエチレン又はオキシプロピレン共重合体；エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール等のアルキレン基が2～6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；グリセリン；エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の低級アルキルエーテル類；トリエチレングリコールジメチル（又はエチル）エーテル、テトラエチレングリコールジメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級ジアルキルエーテル類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類；スルホラン、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。

## 【0035】

本発明の顔料インク中に含有される上記したような水溶性有機溶剤の含有量は、特に限定されないが、インク全質量に対して、好ましくは3～50質量％の範囲である。また、顔料インクに含有される水の含有量は、インク全質量に対して、好ましくは50～95質量％の範囲である。また、本発明の顔料インクは、所望の物性値を有するインクとするために、上記した成分の他に必要に応じて、添加剤として、例えば、粘度調整剤、消泡剤、防腐剤、防カビ剤、界面活性剤、酸化防止剤等を添加することができる。界面活性剤の選択はインクの表面張力が30 mN/m以上になるように決定することが好ましい。

## 【0036】

## 【実施例】

次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、文中「部」又は「％」とあるのは特に断りのない限り質量基準である。

## 【ブロック共重合体型分散剤の調製】

12リットル容量のフラスコに機械的攪拌機、N<sub>2</sub>ガスインレット、乾燥試験管アウトレット、及び追加のファンネルを備えた。このフラスコにテトラヒドロフラン（THF）を3750 g、更にp-キシレンを7.4 g充填した。触媒としてテトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエートをアセトニトリルに加えてなる1.0 M溶液を3.0 ml添加した。開始剤として1, 1-ビス（トリメチルシロキシ）-2-メチルプロペンを291.1 g（1.25 M）を注入した。フィードI [1.0 Mテトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート含有アセトニトリル溶液3.0 ml]を開始し、180分にわたって添加した。フィードII [トリメチルシリルメタクリレート1975 g（12.5 M）]を0.0分を開始し、35分にわたって添加した。100分経過後にフィードIIが完了した [99%を上回るモノマーが反応した]。フィードIII [ベンジルメタクリレート2860 g（16.3 M）]を開始し、30分にわたって添加した。

## 【0037】

400分の時点で、720 gのメタノールを上記溶液に添加し、更に蒸留を始めた。蒸留

(9)

の第1段階では、1764gの材料を除去した。次により多くのメタノール304gを添加し、蒸留によって完全に溶媒を除去し、更に水酸化カリウム水溶液で中和し、イオン交換水で希釈して均質な濃度50%ポリマー水溶液を作成した。

【0038】

〔顔料分散体の調製〕

上記のポリマー溶液を140g、C. I. ピグメントイエロー128を100g及びイオン交換水を260g混合し、そして機械的に0.5時間攪拌した。次いで、マイクロフリュイダイザーを使用し、この混合物を、液体圧力約10,000psi（約700kg/cm<sup>2</sup>）下で相互作用チャンバ内に5回通すことによって処理した。更に、上記で得た分散液を遠心分離処理（12,000rpm、20分間）することによって、粗大粒子を除去して顔料分散液-1とした。得られた顔料分散液-1は、その顔料濃度が10%、分散剤濃度が7.5%であった。

【0039】

（実施例1～8）

顔料分散液-1を50部、その他の配合物は下記表1に示すような量で加え、また、合計が100部となるように更に蒸留水を混合し、充分攪拌して溶解した後、ポアサイズ2.5μmのマイクロフィルター（富士フイルム製）にて加圧濾過し、顔料濃度5%のイエロー色の顔料インクを調製した。

【0040】

（比較例1～2）

実施例と同様に、顔料分散液-1を50部、その他の配合物は下記表1（表中の数値は「部」数を示す）に示すような量で加え、また、合計が100部となるように更に蒸留水を混合し、充分攪拌して溶解した後、ポアサイズ2.5μmのマイクロフィルター（富士フイルム製）にて加圧濾過し、顔料濃度5%のイエロー色の顔料インクを調製した。

【0041】

上記のようにして得られた実施例及び比較例の顔料インクを、記録信号に応じた熱エネルギーを付与することによりインクを吐出させるオンデマンド型記録ヘッドを有するインクジェットカラー記録装置に適用して吐出安定性及びヘッド耐久性試験を行った。

【0042】

(10)

表1-1

	エチレン尿素	エチレン グリコール	ジエチレン グリコール	トリエチレン グリコール
実施例1	0.5	3.5	—	—
実施例2	3.5	0.5	—	—
実施例3	10	5	—	—
実施例4	10	12	—	—
実施例5	2	18	—	—
実施例6	18	2	—	—
実施例7	1	1	—	—
実施例8	20	5	—	—
比較例1	10	—	5	—
比較例2	10	—	—	5

【0043】

表1-2

	グリセリン	2-ピロリドン	ポリオキシエチレン セチルエーテル (EO 20)	アセチレノール EH
実施例1	5	5	0.5	0.5
実施例2	5	5	0.5	0.5
実施例3	5	5	0.5	0.5
実施例4	5	5	0.5	0.5
実施例5	5	5	0.5	0.5
実施例6	5	5	0.5	0.5
実施例7	5	5	0.5	0.5
実施例8	5	5	0.5	0.5
比較例1	5	5	0.5	0.5
比較例2	5	5	0.5	0.5

【0044】

それぞれの評価は以下の方法で行った。

(1) 吐出安定性

キヤノン製インクジェット記録用ヘッド評価装置CANVAS及びキヤノン製プリンターBJF-8500用プリントヘッドを用いて、プリンターで印字するヘッド駆動条件と同

(11)

じ条件で各種インクの吐出速度のばらつきを判定した。

◎：1m/s未満。

○：1～2m/s未満。

△：2～4m/s未満。

×：4m/s以上。

【0045】

(2) ヘッド耐久性

キヤノン製プリンターBJF-8500用プリントヘッドを用いて、 $1 \times 10^8$ 回吐出を繰り返した後、ヒーター表面を下記基準にて評価した。

◎：ヒーター上に堆積物が無い。

○：ヒーター上に堆積物が僅かにある。

△：ヒーター上に堆積物が多少ある。

×：ヒーター上に堆積物が多量にある。

それぞれの結果は表2に示した。

【0046】

表2：評価結果

	吐出安定性	ヘッド耐久性
実施例1	○	○
実施例2	○	○
実施例3	◎	◎
実施例4	◎	◎
実施例5	○	○
実施例6	○	○
実施例7	△	△
実施例8	△	△
比較例1	△	×
比較例2	△	×

【0047】

【発明の効果】

以上説明した様に、本発明によれば、少なくとも顔料、分散剤、エチレン尿素、エチレングリコール及び水を含むことを特徴とするインクジェット記録用顔料インクを用いることで、記録ヘッドに吐出安定性及び高いヘッド耐久性を付与することができる。



## フロントページの続き

(72) 発明者 青木 淳  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72) 発明者 城田 衣  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72) 発明者 鈴木 真理子  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72) 発明者 小池 祥司  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

Fターム(参考) 2C056 EA21 FC01

2H086 BA55 BA59

4J039 AD17 BA04 BC10 BC37 BE01 BE22 CA06 EA41 EA46 GA24